

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

OYA, Toyohisa
3-16-01
BSKB
(703) 205-2000
2870-01640
3 of 3
#

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

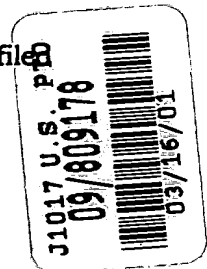
2001年 1月10日

出願番号
Application Number:

特願2001-002670

出願人
Applicant(s):

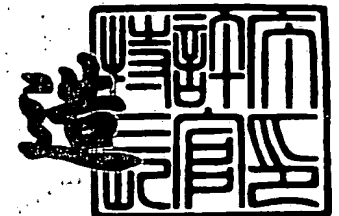
富士写真フイルム株式会社



2001年 3月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3012639

【書類名】 特許願

【整理番号】 A01551J

【提出日】 平成13年 1月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 大屋 豊尚

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 福井 康太

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 吉岡 康弘

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 加藤 和信

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095843

【弁理士】

【氏名又は名称】 釜田 淳爾

【連絡先】 0 3 - 3 2 7 1 - 1 3 3 1

【選任した代理人】

【識別番号】 100092635

【弁理士】

【氏名又は名称】 塩澤 寿夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100096219

【弁理士】

【氏名又は名称】 今村 正純

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000- 76273

【出願日】 平成12年 3月17日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-283931

【出願日】 平成12年 9月19日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048046

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800464

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱現像感光材料および画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の同一面上に、少なくとも（a）感光性ハロゲン化銀、（b）還元可能な銀塩、（c）下記一般式（1）で表される還元性化合物、および（d）バインダーを有することを特徴とする熱現像感光材料。

【化1】



（一般式（1）において、 Q^1 は炭素原子で NHNH-R^1 と結合する5～7員の不飽和環を表し、 R^1 はカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基、又はスルファモイル基を表す。）

【請求項2】 一般式（1）で表される化合物において、 R^1 が置換カルバモイル基を表すことを特徴とする、請求項1に記載の熱現像感光材料。

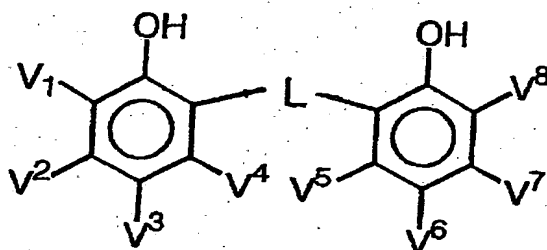
【請求項3】 一般式（1）で表される化合物において、 Q^1 は炭素原子で NHNH-R^1 と結合するキナゾリン環を表し、 R^1 が $-\text{C}=\text{O}-\text{NH}-\text{R}^{11}$ で表される置換カルバモイル基であり、かつ、 R^{11} が炭素数1ないし10のアルキル基またはアリール基を表すことを特徴とする、請求項1又は2に記載の熱現像感光材料。

【請求項4】 一般式（1）で表される化合物が超硬調化剤として機能しないことを特徴とする、請求項1から3の何れかに記載の熱現像感光材料。

【請求項5】 支持体の同一面上に、さらに（e）下記一般式（2）または（3）で表される化合物を有することを特徴とする、請求項1から4の何れかに記載の熱現像感光材料。

【化2】

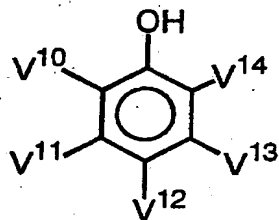
式(2)



(一般式(2)において、 $V^1 \sim V^8$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 L は $-\text{CH}(V^9)-$ または $-\text{S}-$ なる連結基を表し、 V^9 は水素原子または置換基を表す。)

【化3】

式(3)



(一般式(3)において、 $V^{10} \sim V^{14}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

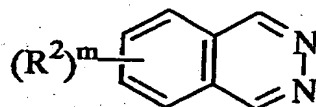
【請求項6】 一般式(1)で表される化合物の、一般式(2)または(3)で表される化合物に対する含有量が、0.1～10モル%であることを特徴とする、請求項5に記載の熱現像感光材料。

【請求項7】 支持体の同一面上に、さらに(g)水素結合性の化合物を含有することを特徴とする請求項5又は6に記載の熱現象感光材料。

【請求項8】 支持体の同一面上に、さらに(f)下記一般式(4)で表される化合物を有することを特徴とする、請求項1から7の何れかに記載の熱現像感光材料。

【化 4】

式(4)



(一般式(4)において、 R^2 は水素原子または一価の置換基を表し、 m は1～6の整数を表す。 $(R^2)_m$ はフタラジン環上に1～6個の R^2 がそれぞれ独立に存在することを示し、 m が2以上の場合、隣接する2つの R^2 が脂肪族または芳香族の環を形成してもよい。)

【請求項9】 一般式(4)で表される化合物において、 R^2 が一価の置換基を表し、 m が1～6の整数を表すことを特徴とする、請求項8に記載の熱現像感光材料。

【請求項10】 (b)還元可能な銀塩が、長鎖の脂肪族カルボン酸銀塩であることを特徴とする、請求項1から9の何れかに記載に熱現像感光材料。

【請求項11】 請求項1から10のいずれかに記載の熱現像感光材料を熱現像して銀画像を形成させることを特徴とする、画像形成方法。

【請求項12】 熱現像を100～117℃の温度で行うことを特徴とする、請求項11記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像感光材料に関し、特に、感度が高く、現像進行が速く、熱現像温度の変動による性能の変化が少ない、新規な熱現像感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

支持体上に感光層を有し、画像露光することで画像形成を行う感光材料が、数多く知られている。その中には、環境保全に寄与し画像形成手段を簡易化できるシステムとして、熱現像により画像を形成する技術がある。

熱現像により画像を形成する方法は、例えば米国特許第3,152,904号明細書、同第3,457,075号明細書、およびD. クロスタボーア(K10

sterboer) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、J. スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第9章、第279頁、1989年) に記載されている。このような熱現像感光材料は、還元可能な非感光性の銀源 (例えば有機銀塩)、触媒活性量の光触媒 (例えばハロゲン化銀)、および銀の還元剤を通常有機バインダーマトリックス中に分散した状態で含有する。感光材料は常温で安定であるが、露光後に高温 (例えば、80℃以上) に加熱したときに、還元可能な銀源 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光により形成された潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の還元可能な銀塩の反応によって生成した銀は黒色になり、非露光領域と対照をなすことから画像の形成がなされる。

【0003】

有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の還元剤が開示されている。例えば、特開昭46-6074号公報、同47-1238号公報、同47-33621号公報、同49-46427号公報、同49-115540号公報、同50-14334号公報、同50-36110号公報、同50-147711号公報、同51-32632号公報、同51-1023721号公報、同51-32324号公報、同51-51933号公報、同52-84727号公報、同55-108654号公報、同56-146133号公報、同57-82828号公報、同57-82829号公報、特開平6-3793号公報、米国特許第3, 667, 9586号明細書、同第3, 679, 426号明細書、同第3, 751, 252号明細書、同第3, 751, 255号明細書、同第3, 761, 270号明細書、同第3, 782, 949号明細書、同第3, 839, 048号明細書、同第3, 928, 686号明細書、同第5, 464, 738号明細書、独国特許第2, 321, 328号明細書、欧州特許公開第692, 732号公報など

に開示されている還元剤が挙げられる。

【0004】

具体例としては、フェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよびp-フェノキシフェニルアミドオキシムなどのアミドオキシム；例えば4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンゾアルデヒドアジンなどのアジン；2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオニル-β-フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組合せのような脂肪族カルボン酸アリールヒドラジドとアスコルビン酸との組合せ；ポリヒドロキシベンゼンと、ヒドロキシルアミン、レダクトンおよび/またはヒドラジンの組合せ(例えばヒドロキノンと、ビス(エトキシエチル)ヒドロキシルアミン、ピペリジノヘキソースレダクトンまたはホルミル-4-メチルフェニルヒドラジンの組合せなど)；フェニルヒドロキサム酸、p-ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸およびβ-アリニンヒドロキサム酸などのヒドロキサム酸；アジンとスルホンアミドフェノールとの組合せ(例えば、フェノチアジンと2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールなど)；エチル-α-シアノ-2-メチルフェニルアセテート、エチル-α-シアノフェニルアセテートなどのα-シアノフェニル酢酸誘導体；2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、6,6'-ジブromo-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチルおよびビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタンに例示されるようなビス-β-ナフトール；ビス-β-ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体(例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2,4-ジヒドロキシアセトフェノンなど)の組合せ；3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどの、5-ピラゾロン；ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトンおよびアンヒドロジヒドロピペリドンヘキソースレダクトンに例示されるようなレダクトン；2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールおよびp-ベンゼンスルホンアミドフェノールなどのスルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1,3-ジオンなど；2,2-ジメチル-7-tert-ブチル-6-ドキシクロマンなどのクロマン；2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジンなどの1,4-ジヒドロピリジン；ビスフェノール(例えば、ビス(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、

2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4, 4-エチリデンビス(2-tert-ブチル-6-メチルフェノール)、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 5, 5-トリメチルヘキサンおよび2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなど) ; アスコルビン酸誘導体(例えば、パルミチン酸1-アスコルビル、ステアリン酸アスコルビルなど) ; ならびにベンジルおよびピアセチルなどのアルデヒドおよびケトン ; 3-ピラゾリドンおよびある種のインダン-1, 3-ジオン ; クロマノール(トコフェロールなど)等が挙げられる。

【0005】

これらの既知の還元剤の中でも、ヒンダードフェノール化合物やビスフェノール化合物が広く用いられている。しかし、これらの還元剤を用いた熱現像感光材料は、十分な画像濃度を得るためには現像に時間が必要であったり、また、現像の温度に対する感度変動が大きいといった問題が発生する場合があります、これらを解決するための技術が検討されている。

これらの問題を解決する手段として、現像促進剤を使用することが行われており、例えば、特開平10-221806号公報にはスルホンアミドフェノール化合物が記載されている。

しかし、上記のような現像促進剤を用いても、現像促進効果が十分でなかったり、感光材料時の保存時の安定性が十分でないような問題が、他の添加剤との組み合わせや感光材料の製造条件、現像温度、時間の経過などのさまざまな要因によって発生する場合があります、熱現像感光材料を設計する上での大きな課題となっていた。それゆえ、これらの課題を解決する新規な熱現像感光材料が要望されていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記した従来技術の問題点を解消することを解決すべき課題とした。即ち、本発明が解決しようとする課題は、感度が高く、現像進行が速く、熱現像温度の変動による性能の変化が少ない、新規な熱現像感光材料を提供することである。

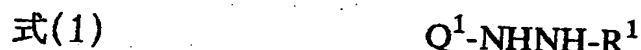
【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、支持体の同一面上に、少なくとも感光性ハロゲン化銀、還元可能な銀塩、及びバインダーを有する熱現像感光材料において、特定の構造を有する還元性化合物（ヒドラジン系現像主薬と総称される現像主薬）を使用することによって、所望の効果を奏する優れた熱現像感光材料を提供しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、支持体の同一面上に、少なくとも（a）感光性ハロゲン化銀、（b）還元可能な銀塩、（c）下記一般式（1）で表される還元性化合物、および（d）バインダーを有することを特徴とする熱現像感光材料が提供される。

【化5】



（一般式（1）において、 Q^1 は炭素原子で NHNH-R^1 と結合する5～7員の不飽和環を表し、 R^1 はカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基、又はスルファモイル基を表す。）

【0008】

好ましくは、一般式（1）で表される化合物において、 R^1 が置換カルバモイル基を表す。

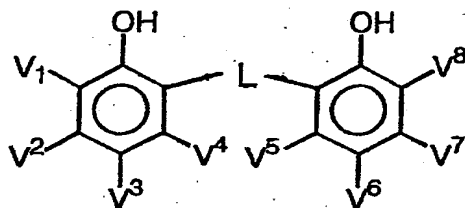
好ましくは、一般式（1）で表される化合物において、 Q^1 は炭素原子で NHNH-R^1 と結合するキナゾリン環を表し、 R^1 が $-\text{C}=\text{O}-\text{NH}-\text{R}^{11}$ で表される置換カルバモイル基であり、かつ、 R^{11} が炭素数1ないし10のアルキル基またはアリール基を表す。

好ましくは、一般式（1）で表される化合物は超硬調化剤として機能しない。

好ましくは、本発明の熱現像感光材料は、支持体の同一面上に、さらに（e）下記一般式（2）または（3）で表される化合物を有することを特徴とする。

【化 6】

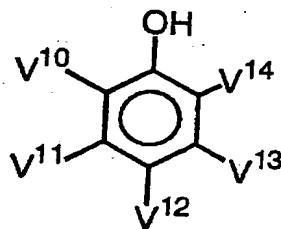
式 (2)



(一般式 (2) において、 $V^1 \sim V^8$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 L は $-\text{CH}(V^9)-$ または $-\text{S}-$ なる連結基を表し、 V^9 は水素原子または置換基を表す。)

【化 7】

式 (3)



(一般式 (3) において、 $V^{10} \sim V^{14}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

好ましくは、一般式 (1) で表される化合物の、一般式 (2) または (3) で表される化合物に対する含有量は、0.1 ~ 10 モル% である。好ましくはさらに (g) 水素結合性の化合物を含有することを特徴とする。

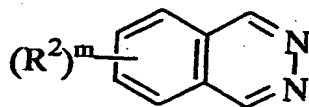
好ましくは、本発明の熱現像感光材料は、支持体の同一面上に、さらに (g) 水素結合性の化合物を含有することを特徴とする。

【0009】

好ましくは、本発明の熱現像感光材料は、支持体の同一面上に、さらに (f) 下記一般式 (4) で表される化合物を有することを特徴とする。

【化 8】

式(4)



(一般式 (4) において、 R^2 は水素原子または一価の置換基を表し、 m は 1 ～ 6 の整数を表す。 $(R^2)_m$ はフタラジン環上に 1 ～ 6 個の R^2 がそれぞれ独立に存在することを示し、 m が 2 以上の場合、隣接する 2 つの R^2 が脂肪族または芳香族の環を形成してもよい。)

好ましくは、一般式 (4) で表される化合物において、 R^2 は一価の置換基を表し、 m は 1 ～ 6 の整数を表す。

好ましくは、(b) 還元可能な銀塩は、長鎖の脂肪族カルボン酸銀塩である。

【0010】

本発明の別の側面によれば、上記した本発明の熱現像感光材料を熱現像して銀画像を形成させることを特徴とする、画像形成方法が提供される。

好ましくは、熱現像は 100 ～ 117℃ の温度で行われる。

なお、本明細書において、「～」はその前後に記載される数値を最小値および最大値として含む範囲である。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の熱現像感光材料は、支持体の同一面上に、還元可能な銀塩である有機銀塩およびバインダーを含有する画像形成層、ならびに感光性ハロゲン化銀を含有する感光性ハロゲン化銀乳剤層(感光性層)を有する。好ましくは画像形成層は感光性ハロゲン化銀を含有し、感光性層を兼ねる。加えて、画像形成層側に、式 (1) で表される還元性化合物を有することによって、感度が高く、現像進行が速く、熱現像温度の変動による性能の変化が少ない新規な熱現像感光材料を得ることができる。

【0012】

本発明の熱現像感光材料は、支持体上、感光性ハロゲン化銀および還元可能な銀塩と同一の面に、上記一般式(1)で表される還元性化合物を有する。

一般式(1)で表される還元性化合物は、ヒドラジン系現像主薬と総称される現像主薬である。式中、 Q^1 は炭素原子で $NHNH-R^1$ と結合する5～7員の不飽和環を表し、 R^1 はカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基またはスルファモイル基を表す。

【0013】

Q^1 で表される5～7員の不飽和環の好ましい例としては、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、1, 2, 4-トリアジン環、1, 3, 5-トリアジン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、テトラゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 2, 5-チアジアゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 5-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、チオフェン環などが挙げられ、これらの環が互いに縮合した縮合環も好ましい。

【0014】

これらの環は置換基を有していてもよく、2個以上の置換基を有する場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、およびアシル基を挙げることができる。これらの置換基が置換可能な基である場合、さらに置換基を有していてもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基

、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、およびアシルオキシ基を挙げることができる。

【0015】

R^1 で表されるカルバモイル基は、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数6～40であり、例えば、無置換カルバモイル、メチルカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-プロピルカルバモイル、N-sec-ブチルカルバモイル、N-オクチルカルバモイル、N-シクロヘキシルカルバモイル、N-tert-ブチルカルバモイル、N-ドデシルカルバモイル、N-(3-ドデシロキシプロピル)カルバモイル、N-オクタデシルカルバモイル、N-{3-(2, 4-tert-ペンチルフェノキシ)プロピル}カルバモイル、N-(2-ヘキシルデシル)カルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N-(4-ドデシロキシフェニル)カルバモイル、N-(2-クロロ-5-ドデシロキシカルボニルフェニル)カルバモイル、N-ナフチルカルバモイル、N-3-ピリジルカルバモイル、N-ベンジルカルバモイルが挙げられる。

【0016】

R^1 で表されるアシル基は、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数6～40であり、例えば、ホルミル、アセチル、2-メチルプロパノイル、シクロヘキシルカルボニル、オクタノイル、2-ヘキシルデカノイル、ドデカノイル、クロロアセチル、トリフルオロアセチル、ベンゾイル、4-ドデシロキシベンゾイル、2-ヒドロキシメチルベンゾイルが挙げられる。

R^1 で表されるアルコキシカルボニル基は、好ましくは炭素数2～50、より好ましくは炭素数6～40であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソブチロキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル、ドデシロキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニルが挙げられる。

【0017】

R^1 で表されるアリールオキシカルボニル基は、好ましくは炭素数7～50、より好ましくは炭素数7～40であり、例えば、フェノキシカルボニル、4-オクチロキシフェノキシカルボニル、2-ヒドロキシメチルフェノキシカルボニル

ル、4-ドデシルオキシフェノキシカルボニルが挙げられる。

R^1 で表されるスルホニル基は、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数6～40であり、例えば、メチルスルホニル、ブチルスルホニル、オクチルスルホニル、2-ヘキサデシルスルホニル、3-ドデシルオキシプロピルスルホニル、2-オクチルオキシ-5-tert-オクチルフェニルスルホニル、4-ドデシルオキシフェニルスルホニルが挙げられる。

【0018】

R^1 で表されるスルファモイル基は、好ましくは炭素数0～50、より好ましくは炭素数6～40であり、例えば、無置換スルファモイル、N-エチルスルファモイル基、N-(2-エチルヘキシル)スルファモイル、N-デシルスルファモイル、N-ヘキサデシルスルファモイル、N-{3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピル}スルファモイル、N-(2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル)スルファモイル、N-(2-テトラデシルオキシフェニル)スルファモイルが挙げられる。

R^1 で表される基は、さらに、置換可能な位置に前記の Q^1 で表される5～7員の不飽和環の置換基の例として挙げた基を有していてもよく、2個以上の置換基を有する場合には、それ等の置換基は同一であっても異なってもよい。

【0019】

一般式(1)で表される化合物の中でも、 Q^1 が5または6員の不飽和環であるものが好ましく、より好ましくは、 Q^1 は、ベンゼン環、ピリミジン環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、テトラゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 4-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、またはこれらの環がベンゼン環もしくは不飽和ヘテロ環と縮合した環であり、特に好ましくはキナゾリン環である。 Q^1 は電子吸引的な置換基を少なくとも一つ有していることが好ましく、好ましい置換基としては、フルオロアルキル基(例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、ジフルオロメチル基、フルオロメチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ペンタフルオロフェニル基)、

シアノ基、ハロゲン原子（フルオロ、クロロ、ブロモ、ヨード）、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基を挙げることができ、特に好ましい置換基としてはトリフルオロメチル基を挙げることができる。

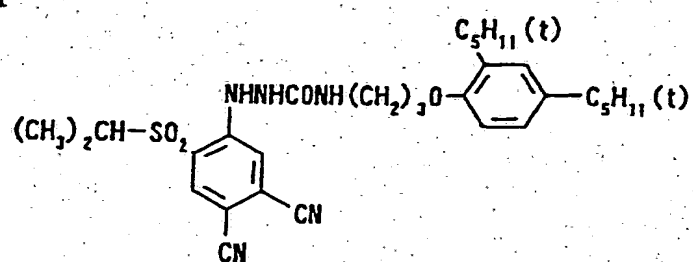
R^1 はカルバモイル基であるものが好ましく、特に好ましくは、 R^1 が $-C=O-NH-R^{11}$ で表される置換カルバモイル基であり、かつ、 R^{11} が炭素数1ないし10のアルキル基またはアリール基を表すものである。

以下に、一般式（1）で表される還元性化合物の具体例を示すが、本発明に用いられる化合物はこれらの具体例によって限定されるものではない。

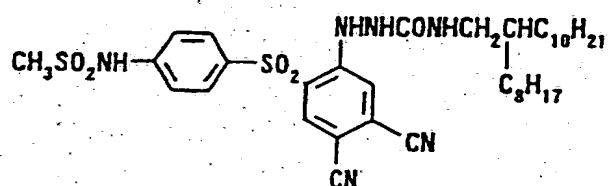
【0020】

【化 9】

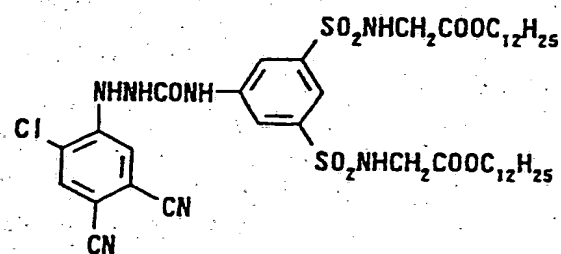
D-101



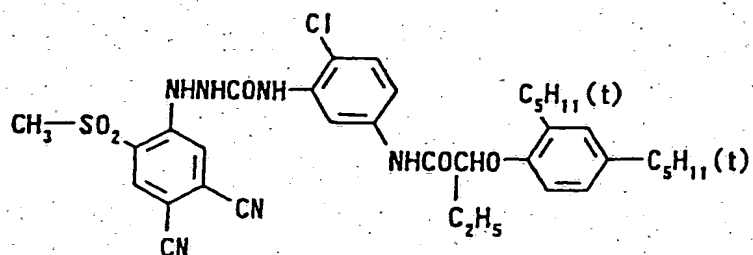
D-102



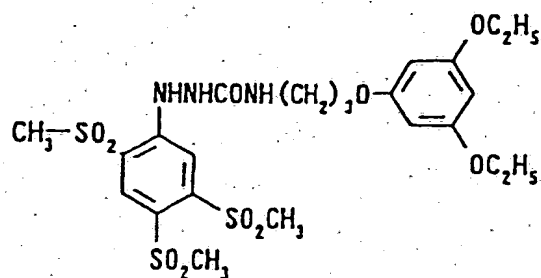
D-103



D-104



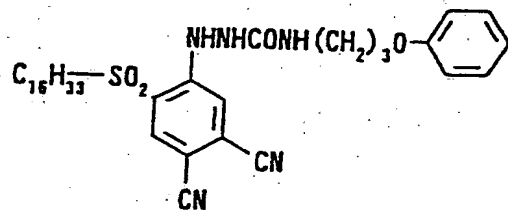
D-105



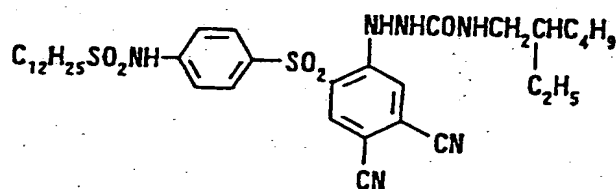
【0021】

【化 10】

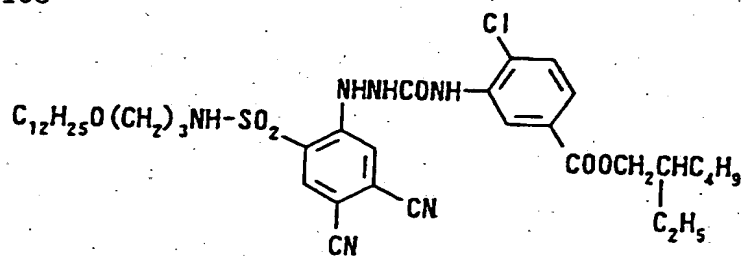
D-106



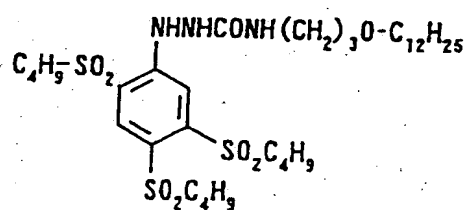
D-107



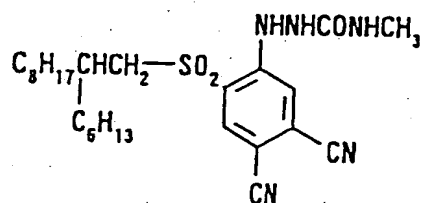
D-108



D-109



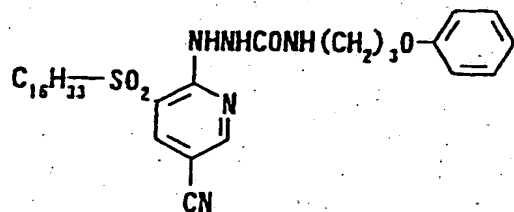
D-110



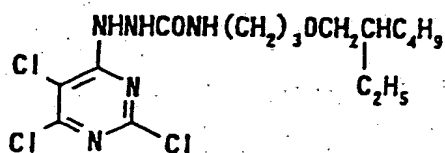
【0022】

【化 1 1】

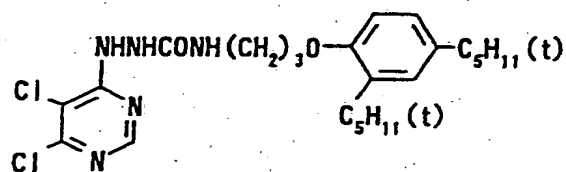
D-111



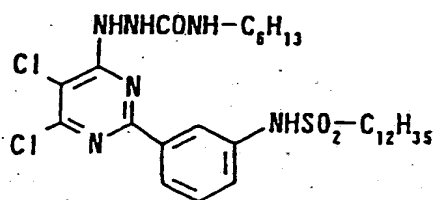
D-112



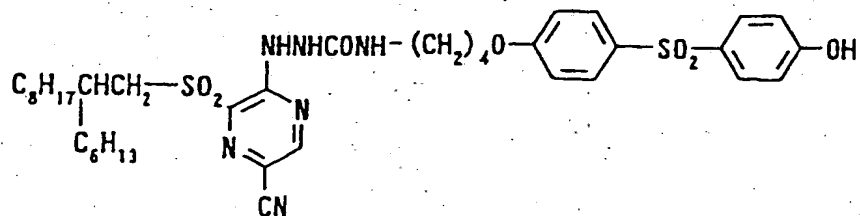
D-113



D-114



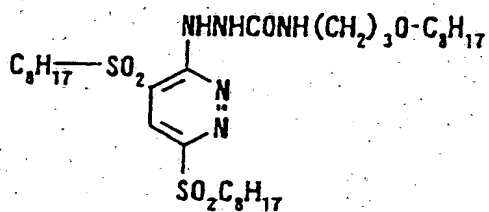
D-115



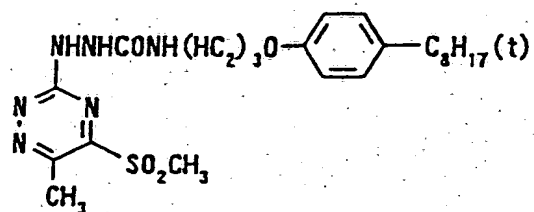
【0023】

【化 12】

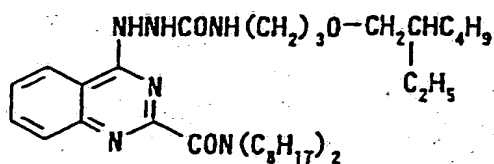
D-116



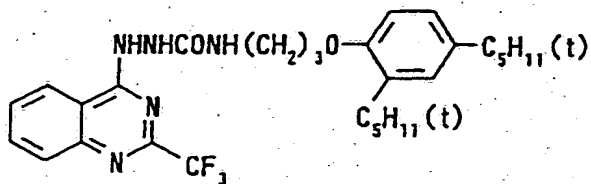
D-117



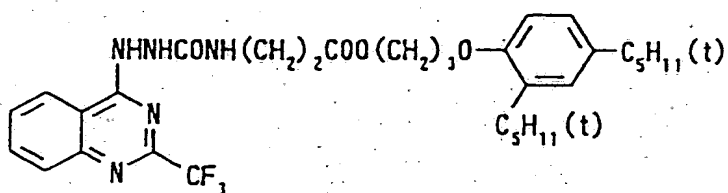
D-118



D-119



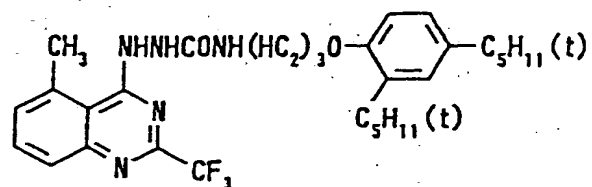
D-120



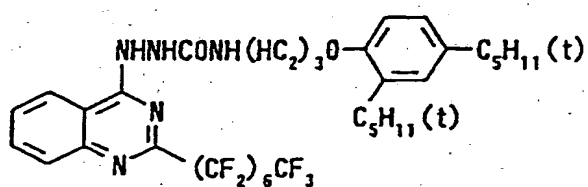
【0024】

【化 1 3】

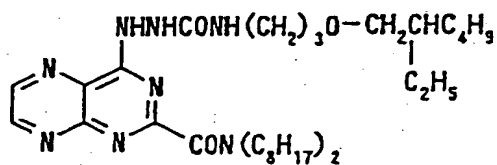
D-121



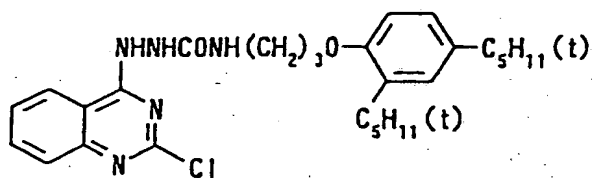
D-122



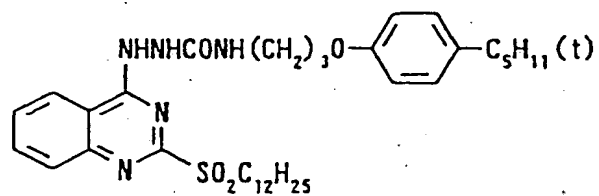
D - 123



D - 124



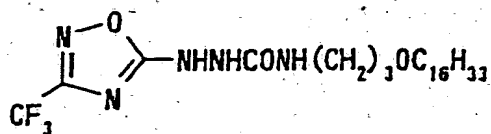
D - 125



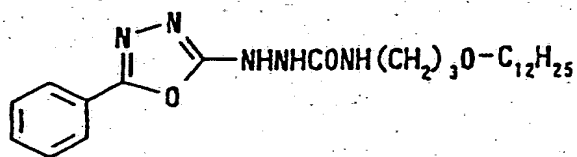
【 0 0 2 5 】

【化 14】

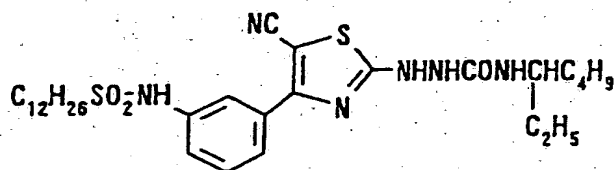
D-126



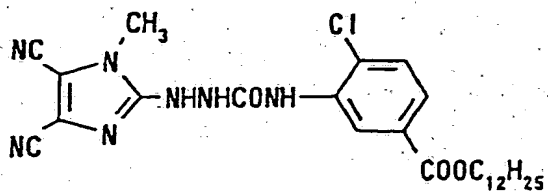
D-127



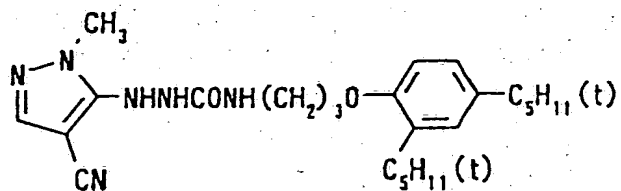
D-128



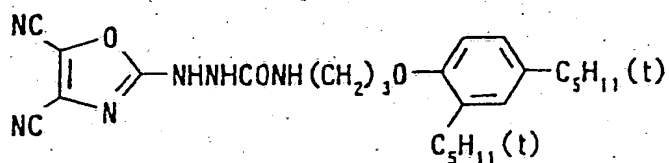
D-129



D-130



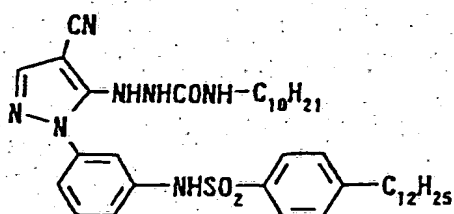
D-131



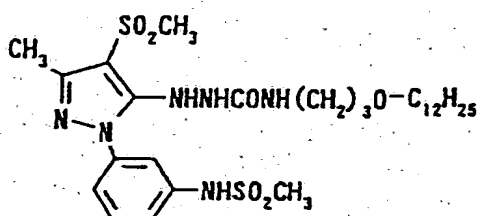
【0026】

【化 15】

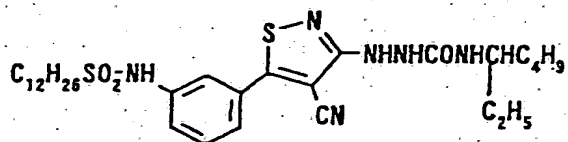
D-132



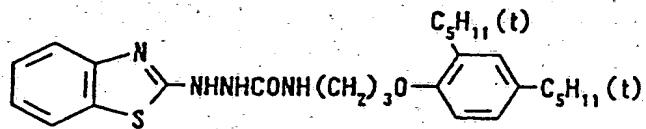
D-133



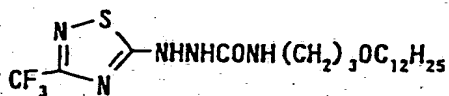
D-134



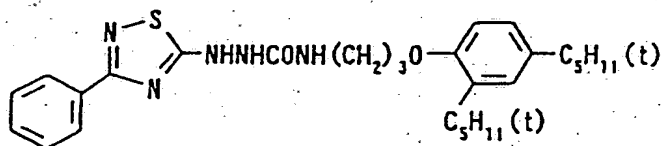
D-135



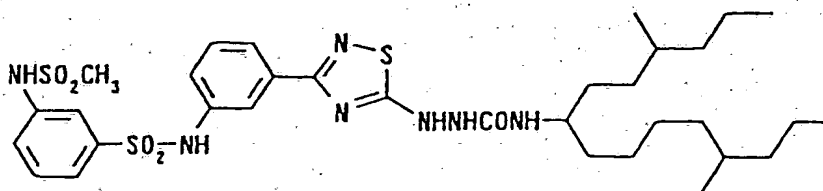
D-136



D-137



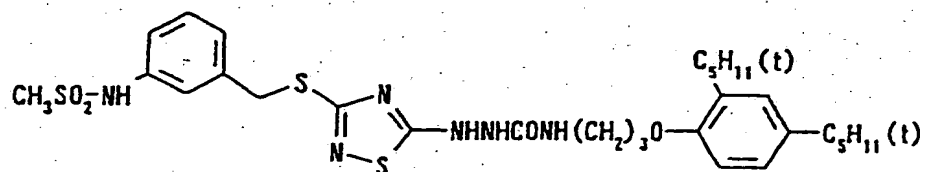
D-138



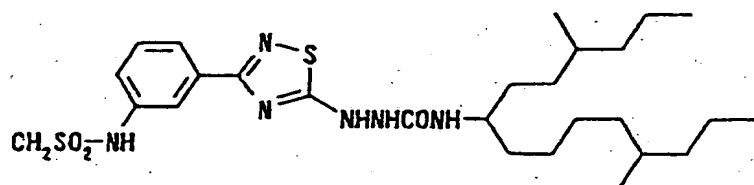
【0027】

【化 16】

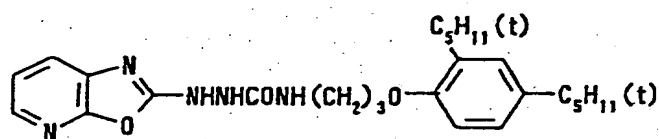
D-139



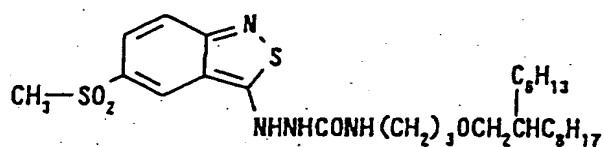
D-140



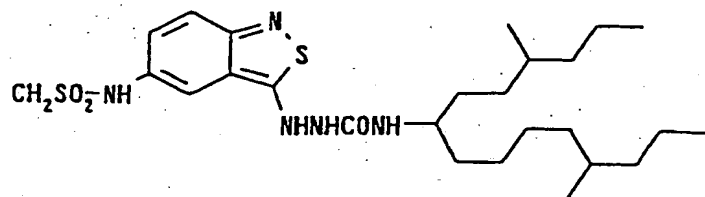
D-141



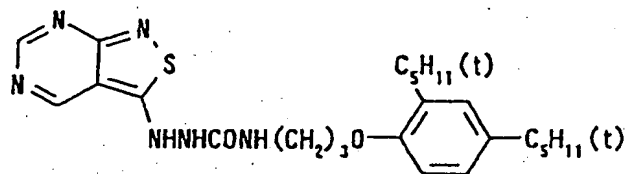
D-142



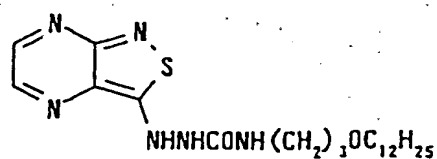
D-143



D-144



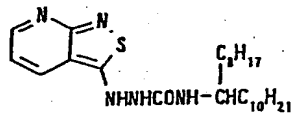
D-145



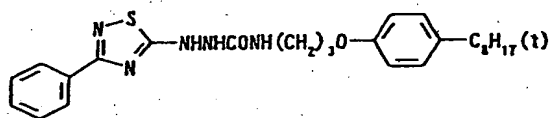
【0028】

【化 17】

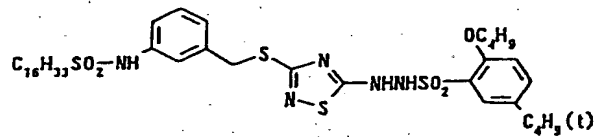
D-146



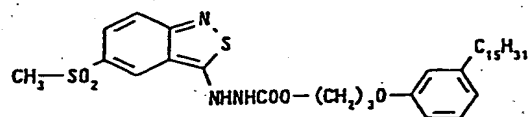
D-147



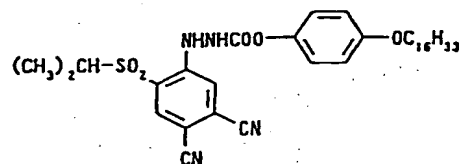
D-148



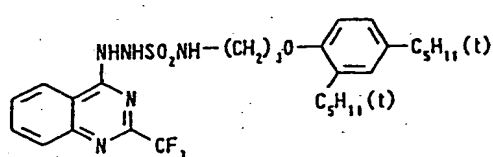
D-149



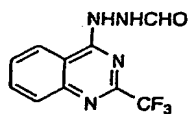
D-150



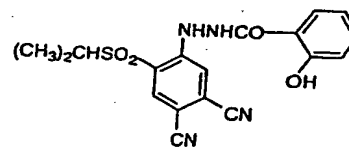
D-151



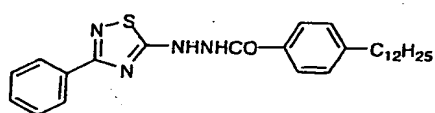
D-152



D-154

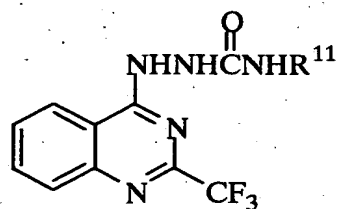


D-153



【0029】

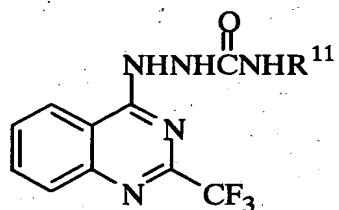
【化 18】



化合物番号	R ¹¹
D-155	CH ₃
D-156	C ₂ H ₅
D-157	n-C ₃ H ₇
D-158	i-C ₃ H ₇
D-159	n-C ₄ H ₉
D-160	i-C ₄ H ₉
D-161	sec-C ₄ H ₉
D-162	t-C ₄ H ₉
D-163	n-C ₅ H ₁₁
D-164	t-C ₅ H ₁₁
D-165	n-C ₆ H ₁₃
D-166	
D-167	n-C ₈ H ₁₇
D-168	t-C ₈ H ₁₇
D-169	
D-170	

【0030】

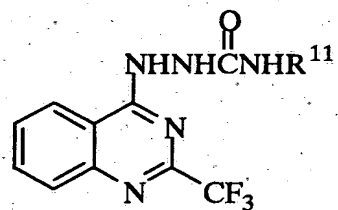
【化 19】



化合物番号	R ¹¹
D-171	
D-172	
D-173	
D-174	
D-175	
D-176	
D-177	
D-178	
D-179	

【0031】

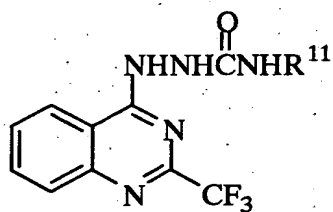
【化 20】



化合物番号	R ¹¹
D-180	
D-181	
D-182	
D-183	
D-184	
D-185	
D-186	

【0032】

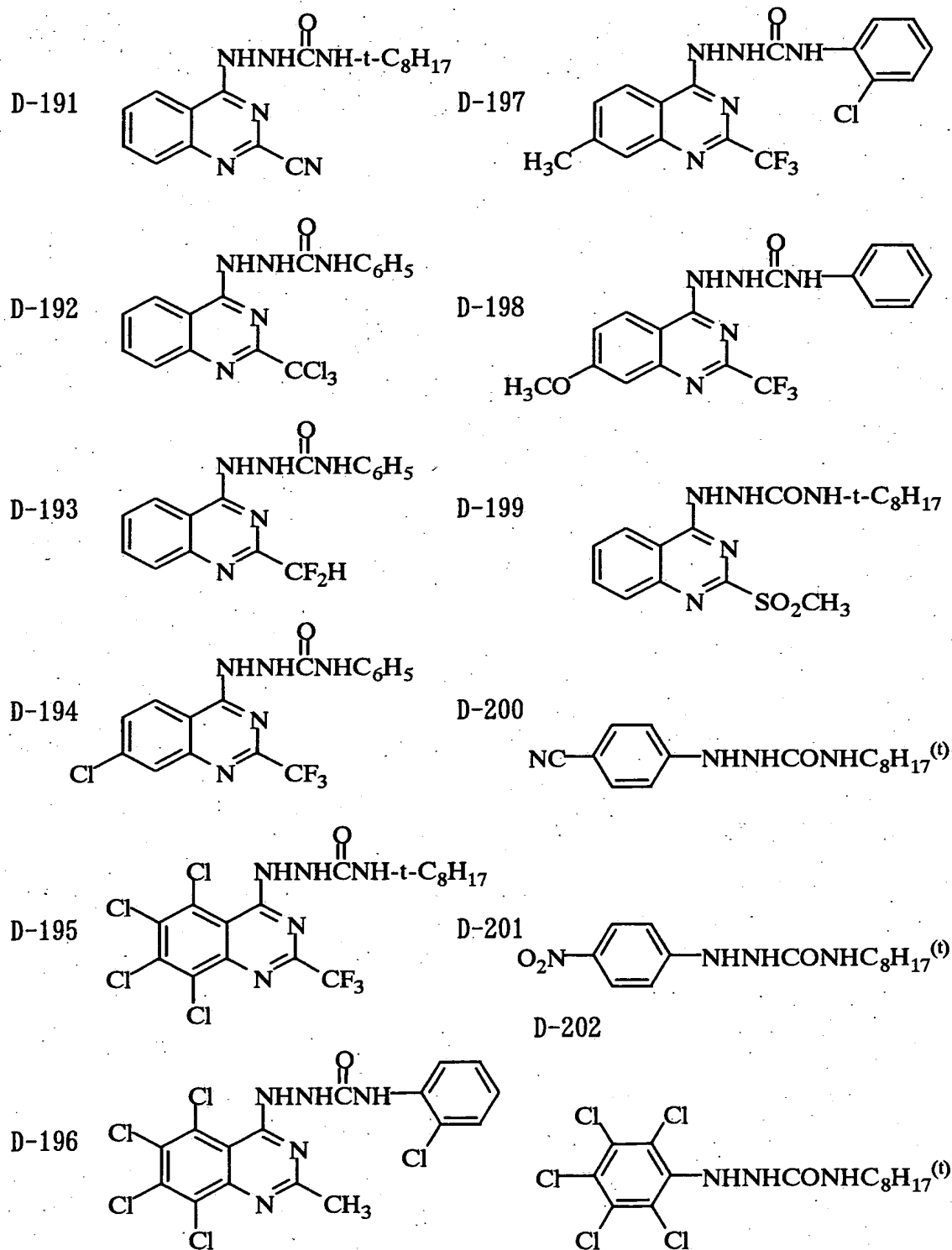
【化 21】



化合物番号	R ¹¹
D-187	CH ₂ C ₆ H ₅
D-188	CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅
D-189	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃
D-190	CH ₂ CH ₂ OCH ₃

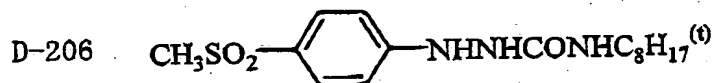
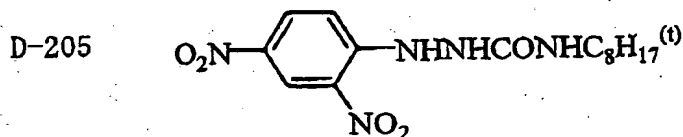
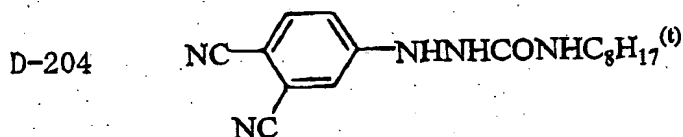
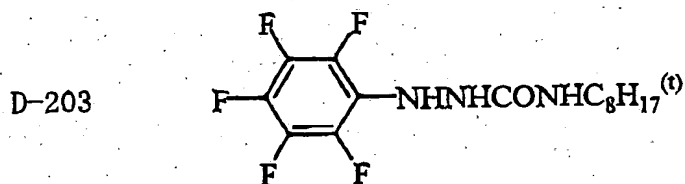
【0033】

【化 22】



【0034】

【化 23】



【0035】

一般式(1)で表される還元性化合物の合成は、特開平9-152702号公報、同8-286340号公報、同9-152700号公報、同9-152701号公報、同9-152703号公報、および同9-152704号公報等に記載の方法に従って実施することができる。

一般式(1)で表される還元性化合物の添加量は範囲が広いが、好ましくは銀イオンに対して0.01~100モル倍、さらに好ましくは0.1~10モル倍である。

一般式(1)で表される還元性化合物は、溶液、粉末、固体微粒子分散物、乳化物、オイルプロテクト分散物などいかなる方法で塗布液に添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0036】

本発明の熱現像感光材料は、支持体上、感光性ハロゲン化銀および還元可能な銀塩と同一の面に、さらに、銀塩のための還元剤として上記一般式(2)または(3)で表される化合物を有することが好ましい。

一般式(2)において、 $V^1 \sim V^8$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 $V^1 \sim V^8$ で表される置換基は同一でも異なってもよく、好ましい例として、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、直鎖、分岐、環状またはこれらの組み合わせのアルキル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、さらに好ましくは1~13であり、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-オクチル、*n*-アミル、*tert*-アミル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、シクロヘキシル等)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~16、さらに好ましくは2~12であり、例えば、ビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは6~20、さらに好ましくは6~12であり、例えば、フェニル、*p*-メチルフェニル、ナフチル等)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、さらに好ましくは1~12であり、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等)、アリーロキシ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは6~20、さらに好ましくは6~12であり、例えば、フェニロキシ、2-ナフチロキシ等)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~16、さらに好ましくは2~12であり、例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシ等)、アミノ基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは1~16、さらに好ましくは1~12であり、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、アニリノ基等)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~16、さらに好ましくは2~13であり、例えば、アセチルアミノ、トリデカノイルアミノ、ベンゾイルアミノ等)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、さらに好ましくは1~12であり、例えば、メタンスルホニルアミノ、ブタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、さらに好ま

しくは1～12であり、例えば、ウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等)、カルバメート基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、さらに好ましくは2～12であり、例えば、メトキシカルボニルアミノ、フェニルオキシカルボニルアミノ等)、カルボキシ基、カルバモイル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、さらに好ましくは1～12であり、例えば、カルバモイル、N、N-ジエチルカルバモイル、N-ドデシルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル等)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、さらに好ましくは2～12であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル等)、アシル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、さらに好ましくは2～12であり、例えば、アセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等)、スルホ基、スルホニル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、さらに好ましくは1～12であり、例えば、メシル、トシル等)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0～20、より好ましくは0～16、さらに好ましくは0～12であり、例えば、スルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、さらに好ましくは1～12であり、例えば、メチルチオ、ブチルチオ等)、ヘテロ環基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、さらに好ましくは2～12であり、例えば、ピリジル、イミダゾイル、ピロリジル等)等が挙げられる。これらの置換基はさらに他の置換基で置換されていてもよい。

【0037】

$V^1 \sim V^8$ で表される置換基として特に好ましいものは、アルキル基(例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-オクチル、n-アミル、tert-アミル、n-ドデシル、n-トリデシル、シクロヘキシル等)である。

【0038】

一般式(2)において、Lは $-CH(V^9)-$ または $-S-$ なる連結基を表し

、 V^9 は水素原子または置換基を表す。 V^9 で表される置換基の好ましい例として、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、直鎖、分岐、環状またはそれらの組み合わせのアルキル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、さらに好ましくは1～13であり、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-オクチル、*n*-アミル、*tert*-アミル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、シクロヘキシル、2, 4, 4-トリメチルペンチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、さらに好ましくは2～12であり、例えば、ビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等）、アリール基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは6～20、さらに好ましくは6～12であり、例えば、フェニル、*p*-メチルフェニル、ナフチル等）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、さらに好ましくは1～12であり、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等）、アリーロキシ基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは6～20、さらに好ましくは6～12であり、例えば、フェニロキシ、2-ナフチロキシ等）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、さらに好ましくは2～12であり、例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシ等）、アミノ基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは1～16、さらに好ましくは1～12であり、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、アニリノ基等）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、さらに好ましくは2～13であり、例えば、アセチルアミノ、トリデカノイルアミノ、ベンゾイルアミノ等）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、さらに好ましくは1～12であり、例えば、メタンスルホニルアミノ、ブタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等）、ウレイド基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、さらに好ましくは1～12であり、例えば、ウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等）、カルバメート基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、さらに好ましくは2～12であり、例えば、メトキシカルボニルアミノ、フェニロキシカルボニルアミノ等）、カルボキシル

基、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、さらに好ましくは1～12であり、例えば、カルバモイル、N，N－ジエチルカルバモイル、N－ドデシルカルバモイル、N－フェニルカルバモイル等）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、さらに好ましくは2～12であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル等）、アシル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、さらに好ましくは2～12であり、例えば、アセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等）、スルホ基、スルホニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、さらに好ましくは1～12であり、例えば、メシル、トシル等）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは0～16、さらに好ましくは0～12であり、例えば、スルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等）、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～16、さらに好ましくは1～12であり、例えば、メチルチオ、ブチルチオ等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～16、さらに好ましくは2～12であり、例えば、ピリジル、イミダゾイル、ピロリジル等）等が挙げられる。これらの置換基はさらに他の置換基で置換されていてもよい。

【0039】

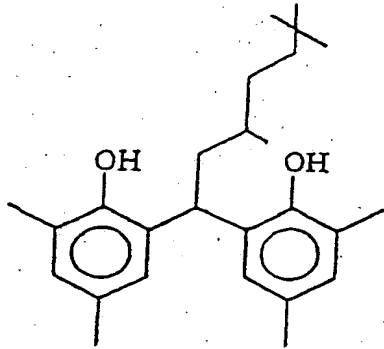
V^9 で表される置換基の特に好ましい例としては、アルキル基（例えば、メチル、エチル、n－プロピル、イソプロピル、sec－ブチル、tert－ブチル、tert－オクチル、n－アミル、n－オクチル、tert－アミル、n－ドデシル、n－トリデシル、シクロヘキシル、2，4，4－トリメチルペンチル等）、アルケニル基（例えば、ビニル、アリル、2－ブテニル、3－ペンテニル等）、アリール基（例えば、フェニル、p－メチルフェニル、ナフチル等）、ヒドロキシル基、メルカプト基、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、ブチルチオ等）等が挙げられる。

以下に、一般式（2）で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明に用いられる化合物はこれらに限定されるものではない。

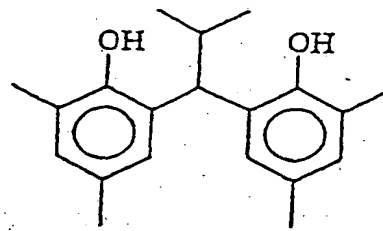
【0040】

【化24】

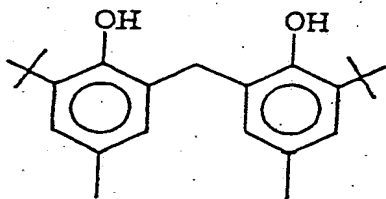
(I-1)



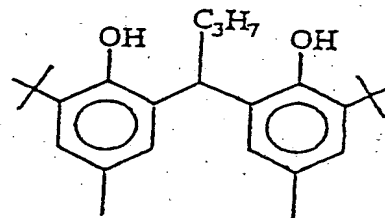
(I-2)



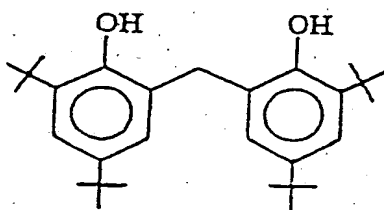
(I-3)



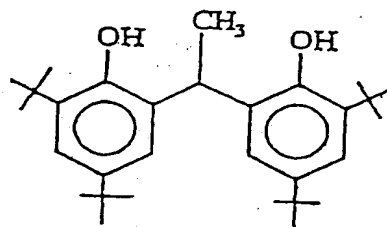
(I-4)



(I-5)



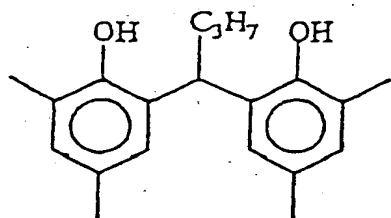
(I-6)



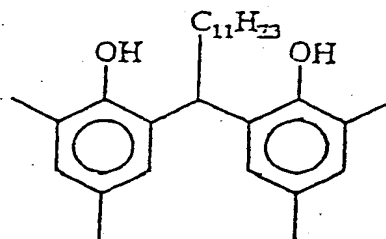
【0041】

【化 25】

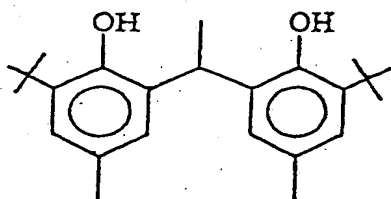
(I-7)



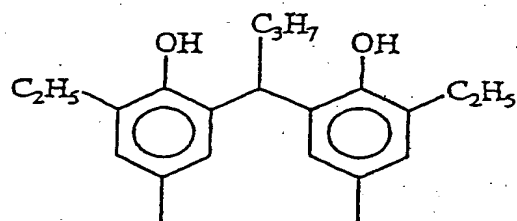
(I-8)



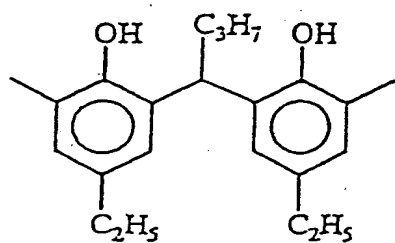
(I-9)



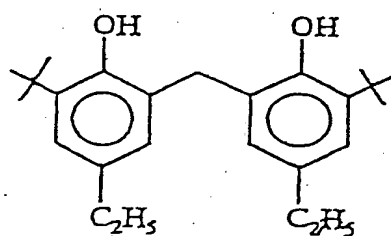
(I-10)



(I-11)



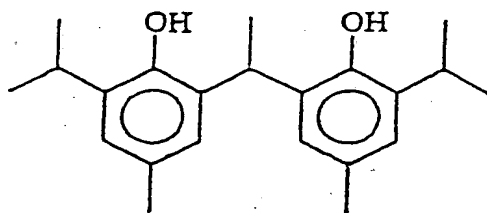
(I-12)



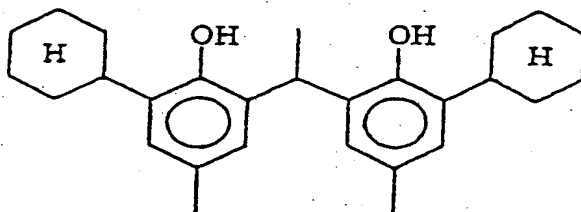
【0042】

【化 26】

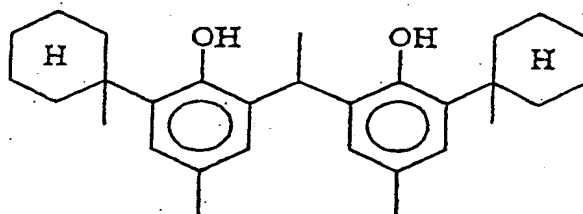
(I-13)



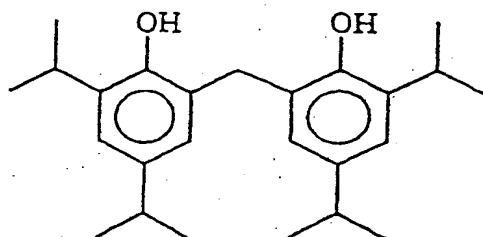
(I-14)



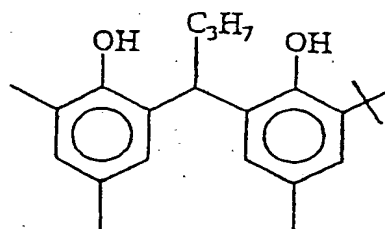
(I-15)



(I-16)



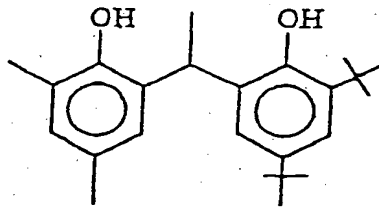
(I-17)



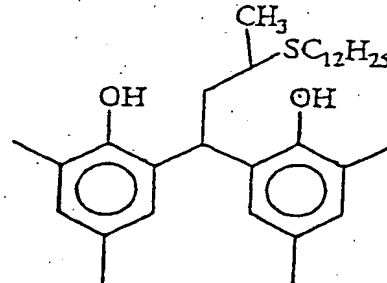
【0043】

【化 27】

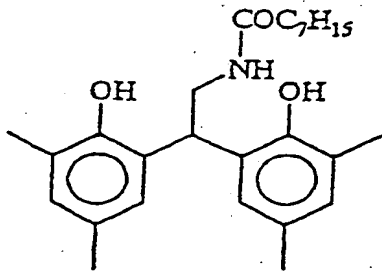
(1-18)



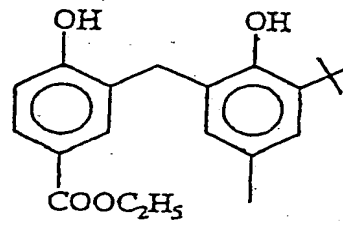
(1-19)



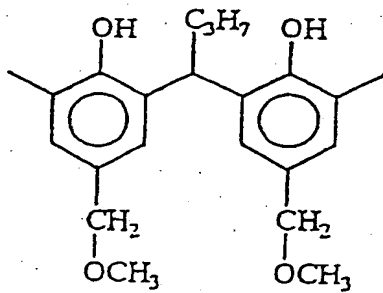
(1-20)



(1-21)



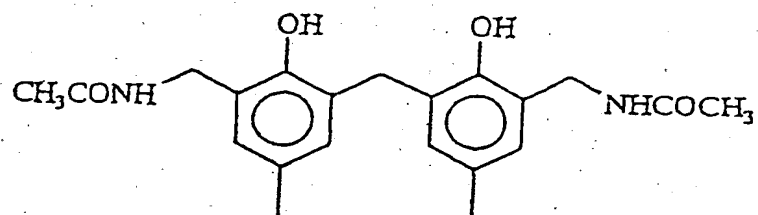
(1-22)



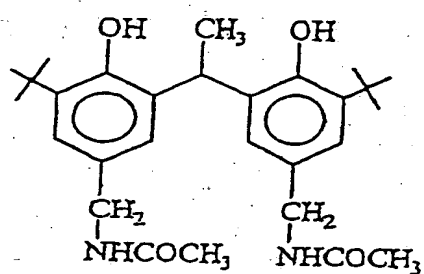
【0044】

【化 28】

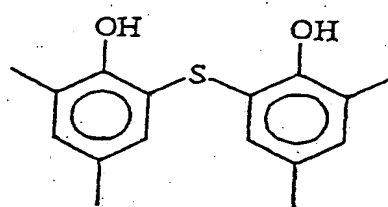
(I-23)



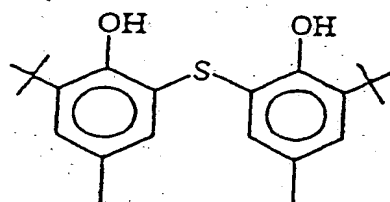
(I-24)



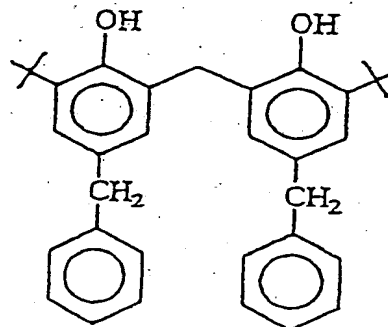
(I-25)



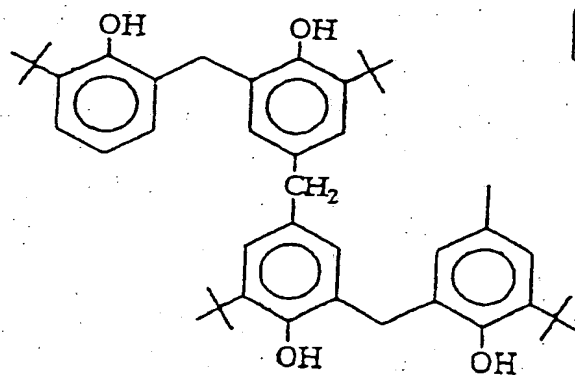
(I-26)



(I-27)



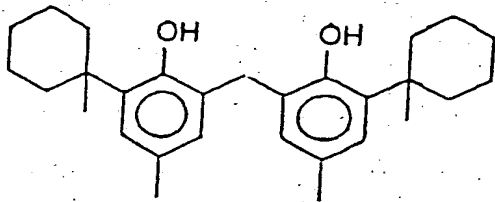
(I-28)



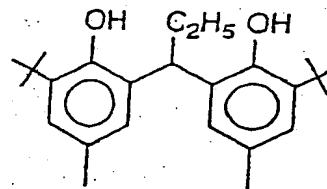
【0045】

【化 2 9】

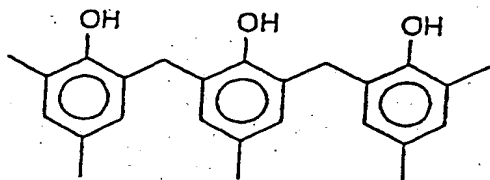
(I-29)



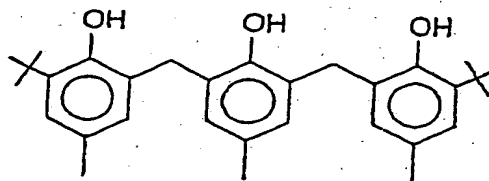
(I-30)



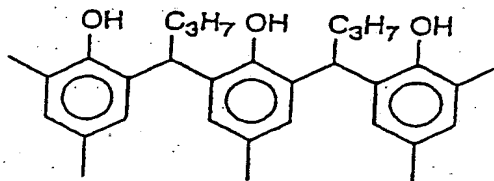
(I-31)



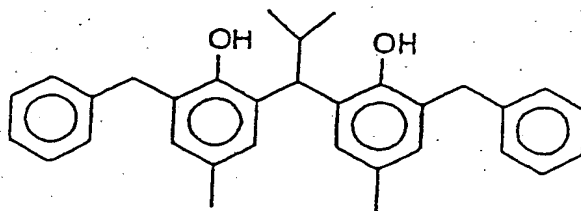
(I-32)



(I-33)



(I-34)



【0 0 4 6】

一般式 (3) において、 $V^{10} \sim V^{14}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 $V^{10} \sim V^{14}$ で表される置換基は同一でも異なってもよく、好ましい例として、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、直鎖、分岐、環状またはそれらの組み合わせのアルキル基（好ましくは炭素

数 1~20、より好ましくは 1~16、さらに好ましくは 1~13 であり、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-オクチル、*n*-アミル、*tert*-アミル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、シクロヘキシル等)、アルケニル基(好ましくは炭素数 2~20、より好ましくは 2~16、さらに好ましくは 2~12 であり、例えば、ビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等)、アリール基(好ましくは炭素数 6~30、より好ましくは 6~20、さらに好ましくは 6~12 であり、例えば、フェニル、*p*-メチルフェニル、ナフチル等)、アルコキシ基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは 1~16、さらに好ましくは 1~12 であり、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数 6~30、より好ましくは 6~20、さらに好ましくは 6~12 であり、例えば、フェニルオキシ、2-ナフチルオキシ等)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数 2~20、より好ましくは 2~16、さらに好ましくは 2~12 であり、例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシ等)、アミノ基(好ましくは炭素数 0~20、より好ましくは 1~16、さらに好ましくは 1~12 であり、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、アニリノ基等)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数 2~20、より好ましくは 2~16、さらに好ましくは 2~13 であり、例えば、アセチルアミノ、トリデカノイルアミノ、ベンゾイルアミノ等)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは 1~16、さらに好ましくは 1~12 であり、例えば、メタンスルホニルアミノ、ブタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等)、ウレイド基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは 1~16、さらに好ましくは 1~12 であり、例えば、ウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等)、カルバメート基(好ましくは炭素数 2~20、より好ましくは 2~16、さらに好ましくは 2~12 であり、例えば、メトキシカルボニルアミノ、フェニルオキシカルボニルアミノ等)、カルボキシ基、カルバモイル基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは 1~16、さらに好ましくは 1~12 であり、例えば、カルバモイル、*N,N*-ジエチルカルバモイル、*N*-ドデシルカルバモイル、*N*-フェニルカルバモイル等)、アルコキシカルボニル基(好ましく

は炭素数 2~20、より好ましくは 2~16、さらに好ましくは 2~12 であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル等)、アシル基 (好ましくは炭素数 2~20、より好ましくは 2~16、さらに好ましくは 2~12 であり、例えば、アセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等)、スルホ基、スルホニル基 (好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは 1~16、さらに好ましくは 1~12 であり、例えば、メシル、トシル等)、スルファモイル基 (好ましくは炭素数 0~20、より好ましくは 0~16、さらに好ましくは 0~12 であり、例えば、スルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、アルキルチオ基 (好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは 1~16、さらに好ましくは 1~12 であり、例えば、メチルチオ、ブチルチオ等)、ヘテロ環基 (好ましくは炭素数 2~20、より好ましくは 2~16、さらに好ましくは 2~12 であり、例えば、ピリジル、イミダゾイル、ピロリジル等) 等が挙げられる。これらの置換基はさらに他の置換基で置換されていてよい。

【0047】

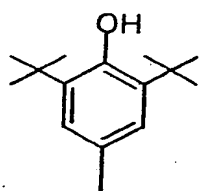
$V^{10} \sim V^{14}$ で表される置換基として特に好ましいものは、アルキル基 (例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-オクチル、*n*-アミル、*tert*-アミル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、シクロヘキシル等) である。

また、一般式 (18) で表される化合物はプレカーサーの形で供給してもよく、あるいは式 (18) で表される化合物から誘導される 1 価の基が連結基 [例えば、 $-C(X)(Y)-$ で表される連結基 (式中、X 及び Y はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を示し、これらの基は置換基を有していてもよい) など] を介して結合している化合物を使用してもよい。

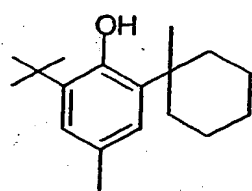
以下に、一般式 (3) で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明に用いられる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0048】

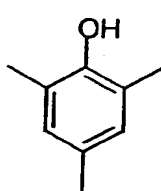
【化 30】



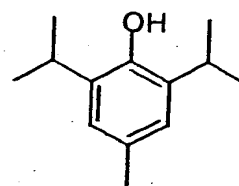
(II-1)



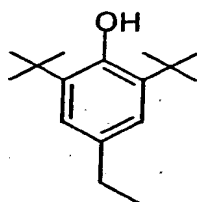
(II-2)



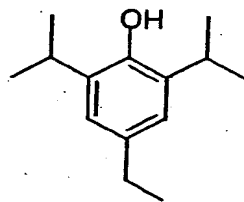
(II-3)



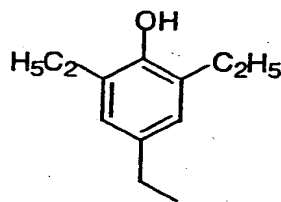
(II-4)



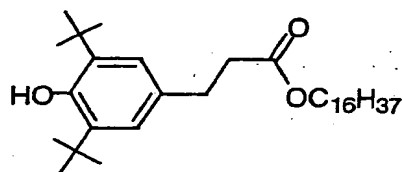
(II-5)



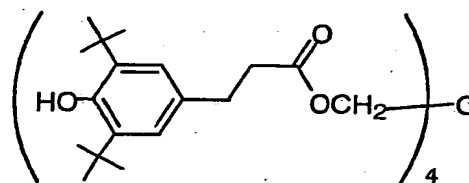
(II-6)



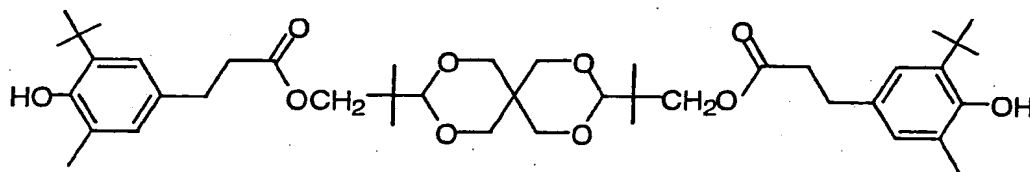
(II-7)



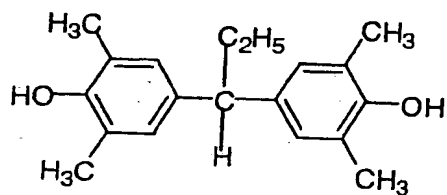
(II-8)



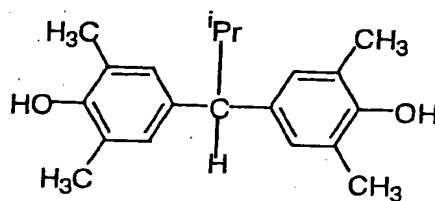
(II-9)



(II-10)



(II-11)

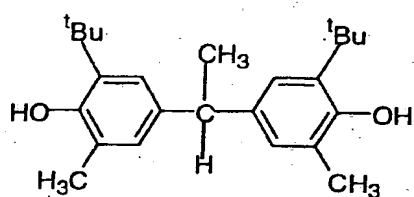


(II-12)

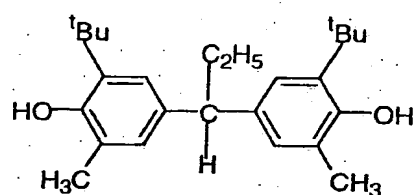
特2001-002670

【0049】

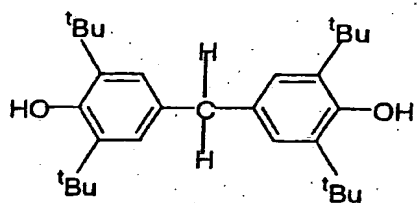
【化31】



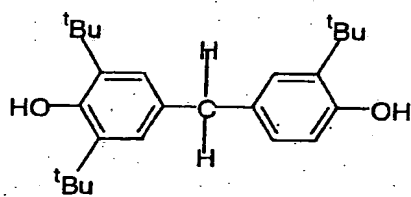
(II-13)



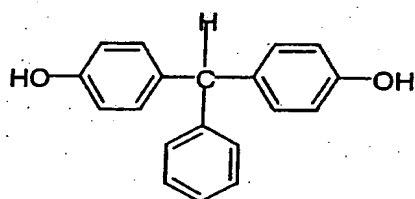
(II-14)



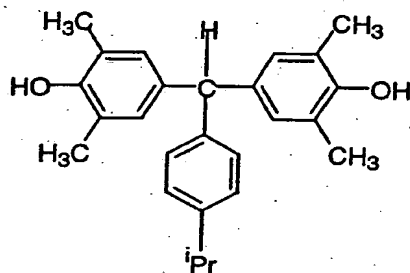
(II-15)



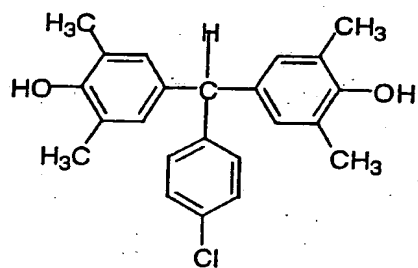
(II-16)



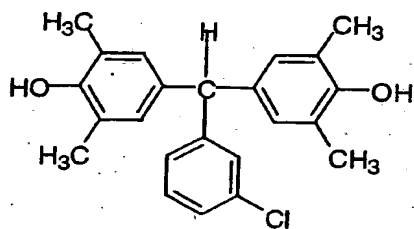
(II-17)



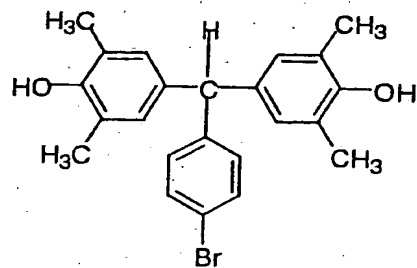
(II-18)



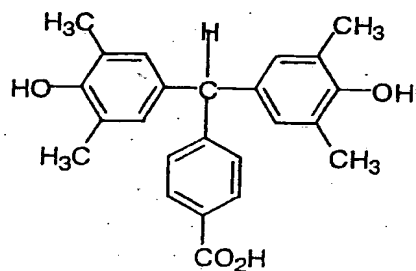
(II-19)



(II-20)



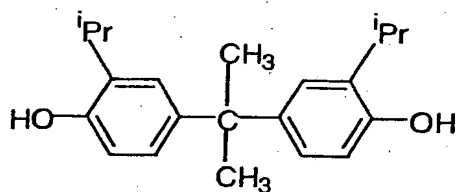
(II-21)



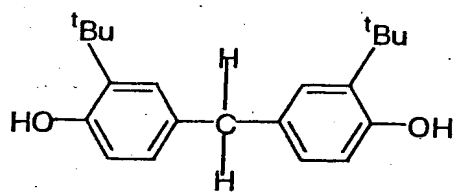
(II-22)

【0050】

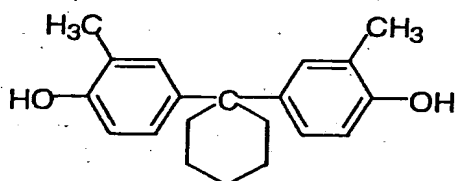
【化32】



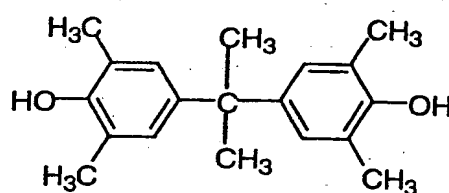
(II-23)



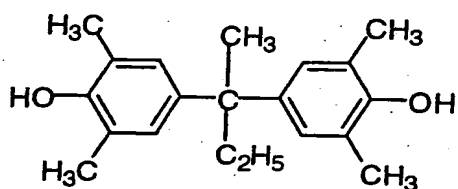
(II-24)



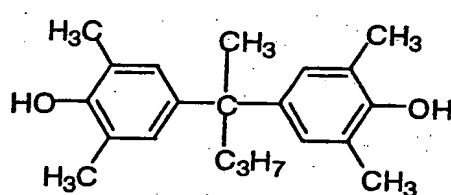
(II-25)



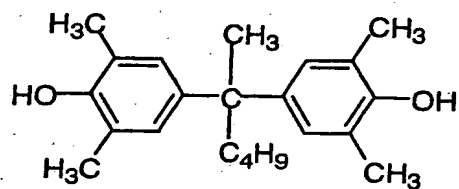
(II-26)



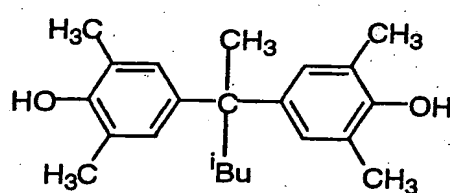
(II-27)



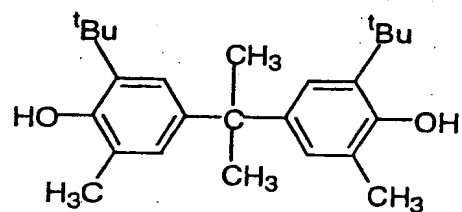
(II-28)



(II-29)



(II-30)



(II-31)

【0051】

一般式(2)または(3)で表される化合物の使用量は、特に制限はないが、好ましくは、一般式(1)で表される化合物の、一般式(2)または(3)で表される化合物に対する含有量は、0.01~1000モル%であり、より好ましくは0.1~100モル%であり、さらに好ましくは0.1~10モル%である。

一般式(2)または(3)で表される化合物は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

一般式(2)または(3)で表される化合物は、支持体上、感光性ハロゲン化銀および還元可能な銀塩と同一の面であればいずれの層に添加してもよいが、ハロゲン化銀を含む層またはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

【0052】

本発明の熱現像感光材料は、一般式(1)で表される化合物、および一般式(2)または(3)で表される化合物の他に、さらに有機銀塩のための還元剤を含んでいてもよい。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質である。フェニドン、ハイドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤の他に、ヒンダードフェノール還元剤も好ましい例として挙げることができる。還元剤は、画像形成層を有する面の銀1モルに対して5~50モル%含まれることが好ましく、10~40モル%含まれることがさらに好ましい。還元剤の添加層は支持体に対して画像形成層側のいかなる層でもよい。画像形成層以外の層に添加する場合は銀1モルに対して10~50モル%と多めに使用することが好ましい。また、還元剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。

【0053】

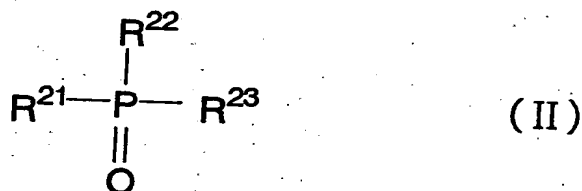
本発明で用いる還元剤が芳香族性の水酸基($-OH$)を有する場合、特に前述のビスフェノール類の場合には、これらの基と水素結合を形成することが可能な

基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。水酸基またはアミノ基と水素結合を形成する基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-R$ （ R は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-R$ （ R は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-R$ （ R は H 以外の置換基）のようにブロックされている。）を有する化合物である。

本発明で、特に好ましい水素結合性の化合物は下記一般式（II）で表される化合物である。

【0054】

【化33】



【0055】

一般式（II）において R^{21} 、 R^{22} および R^{23} はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよく、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} のうち任意の2つが環を形成してもよい。

R^{21} 、 R^{22} および R^{23} が置換基を有する場合の置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などが挙げられ、好ましくはアルキル基またはアリール基であり、具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、 t -ブチル基、 t -オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基など

が挙げられる。

【0056】

R^{21} 、 R^{22} および R^{23} で表される基の具体例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などの置換または非置換アルキル基；フェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3, 5-ジクロロフェニル基などの置換または非置換アリール基；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基などの置換または非置換アルコキシル基；フェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基などの置換または非置換アリールオキシ基；アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、*N*-メチル-*N*-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、*N*-メチル-*N*-フェニルアミノ基などの置換または非置換アミノ基；2-ピリジル基、4-ピリジル基、2-フラニル基、4-ピペリジニル基、8-キノリル基、5-キノリル基などのヘテロ環基が挙げられる。

【0057】

R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は、好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基である。本発明の効果の点では R^{21} 、 R^{22} および R^{23} のうち一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点では R^{21} 、 R^{22} および R^{23} が同一の基であることが好ましい。

【0058】

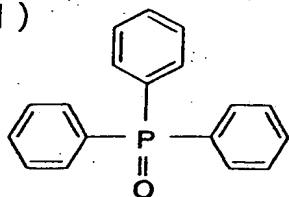
以下に一般式 (II) で表される化合物の具体例を示すが、本発明で用いること

ができる化合物はこれらに限定されるものではない。

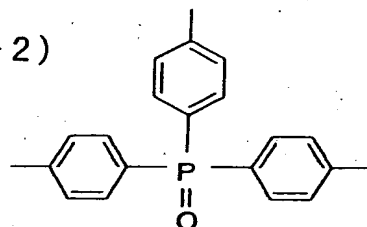
【0059】

【化34】

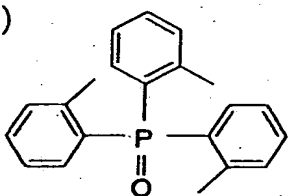
(P-1)



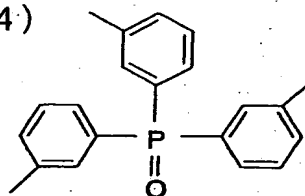
(P-2)



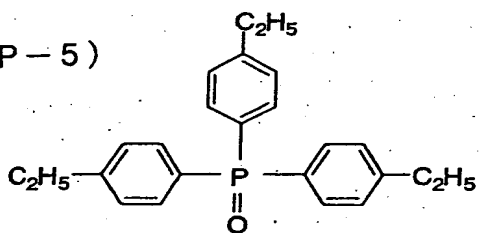
(P-3)



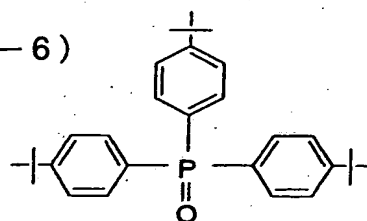
(P-4)



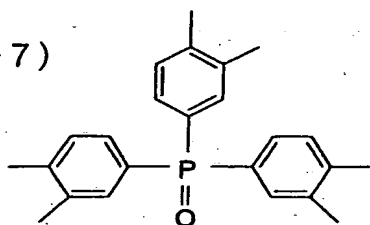
(P-5)



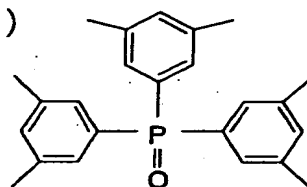
(P-6)



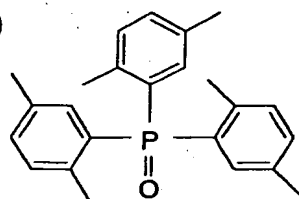
(P-7)



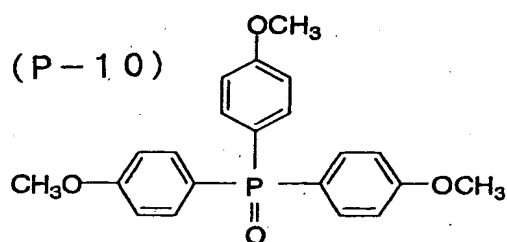
(P-8)



(P-9)



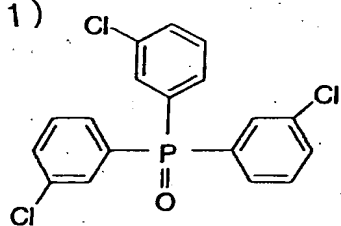
(P-10)



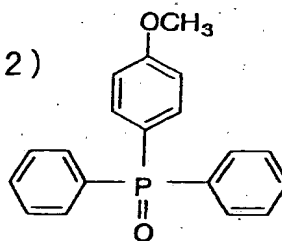
【0060】

【化 35】

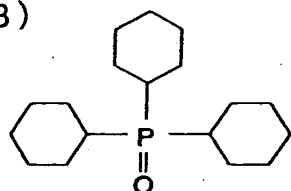
(P-11)



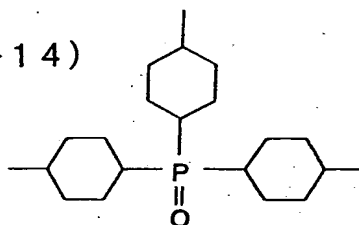
(P-12)



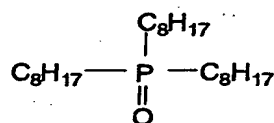
(P-13)



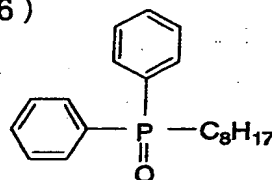
(P-14)



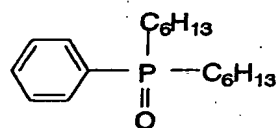
(P-15)



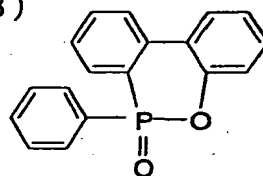
(P-16)



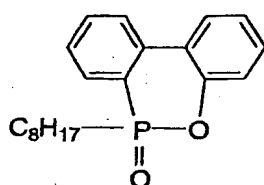
(P-17)



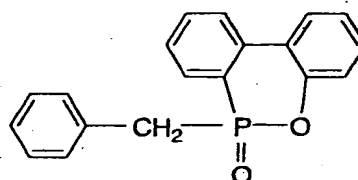
(P-18)



(P-19)



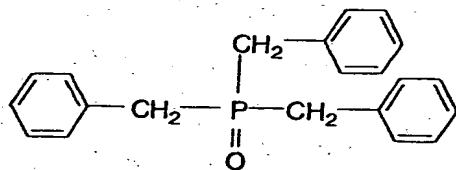
(P-20)



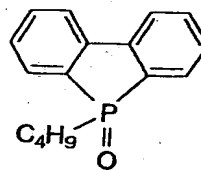
【0061】

【化 36】

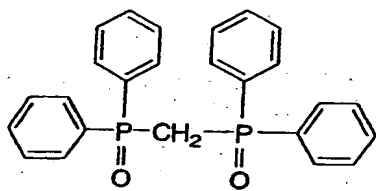
(P-21)



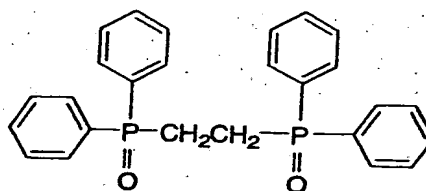
(P-22)



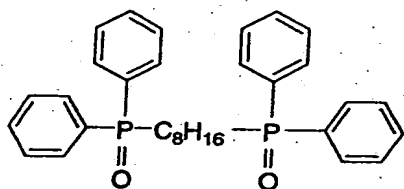
(P-23)



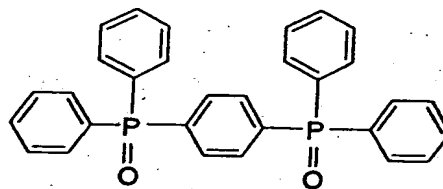
(P-24)



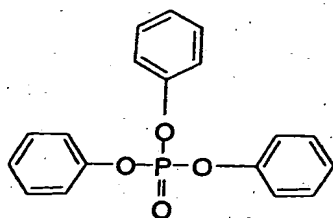
(P-25)



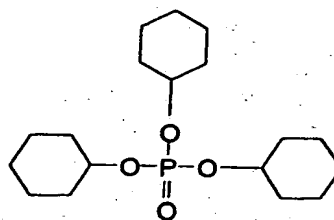
(P-26)



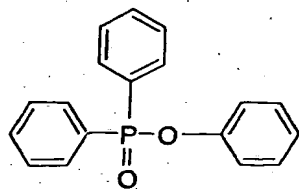
(P-27)



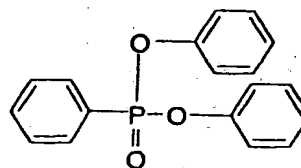
(P-28)



(P-29)



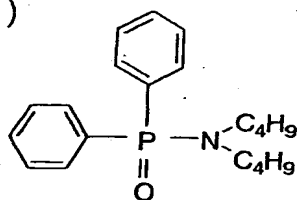
(P-30)



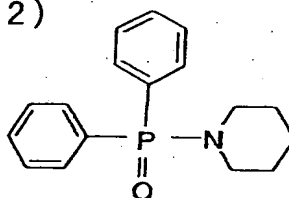
【0062】

【化 37】

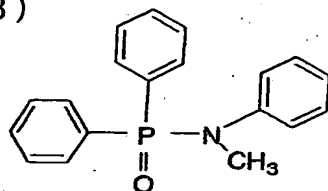
(P-31)



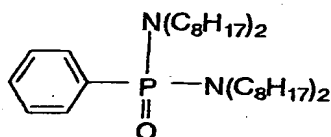
(P-32)



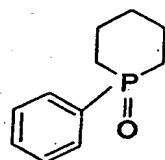
(P-33)



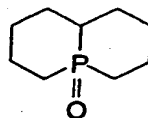
(P-34)



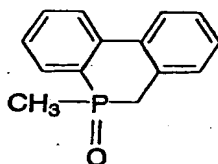
(P-35)



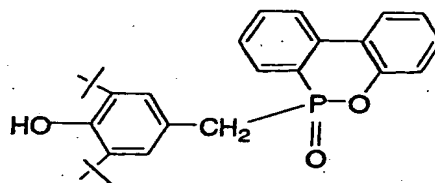
(P-36)



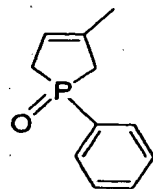
(P-37)



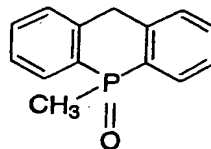
(P-38)



(P-39)



(P-40)



【0063】

本発明で用いる一般式 (II) の化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、感光材料中で使用することができる。一般式 (II) の化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基、アミノ基を有する化合物と水素結合性の錯体を形成しており、還元剤と一般式 (II)

の化合物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。このようにして単離した結晶粉体を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と一般式 (II) の化合物を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグライNDERミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。

一般式 (II) の化合物は還元剤に対して、1～200モル%の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは10～150モル%の範囲で、さらに好ましくは30～100モル%の範囲である。

【0064】

本発明の熱現像感光材料においては、「色調剤」と呼ばれる化合物が、銀画像の像密度（画像濃度）、銀の色調および熱現像性を改良する目的で、感光材料中に必要により添加される。

有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の色調剤を使用することができる。例えば、特開昭46-6077号公報、同47-10282号公報、同49-5019号公報、同49-5020号公報、同49-91215号公報、同49-91215号公報、同50-2524号公報、同50-32927号公報、同50-67132号公報、同50-67641号公報、同50-114217号公報、同51-3223号公報、同51-27923号公報、同52-14788号公報、同52-99813号公報、同53-1020号公報、同53-76020号公報、同54-156524号公報、同54-156525号公報、同61-183642号公報、特開平4-56848号公報、特公昭49-10727号公報、同54-20333号公報、米国特許第3,080,254号明細書、同第3,446,648号明細書、同第3,782,941号明細書、同第4,123,282号明細書、同第4,510,236号明細書、英国特許第1,380,795号明細書、ベルギー特許第841,910号明細書、特公平1-25050号公報などに開示されている。色調剤の具体例としては、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド；スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび2,4-チアゾリジンジオンのよ

うな環状イミド；ナフタルイミド（例えば、N-ヒドロキシ-1, 8-ナフタルイミド）；コバルト錯体（例えば、コバルトヘキサミントリフルオロアセテート）；3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、2, 4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4, 5-ジフェニル-1, 2, 4-トリアゾールおよび2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾールに例示されるメルカプタン；N-（アミノメチル）アリアルジカルボキシイミド、（例えば、（N, N-ジメチルアミノメチル）フタルイミドおよびN, N-（ジメチルアミノメチル）ナフタレン-2, 3-ジカルボキシイミド）；ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤（例えば、N, N-ヘキサメチレンビス（1-カルバモイル-3, 5-ジメチルピラゾール）、1, 8-（3, 6-ジアザオクタン）ビス（イソチウロニウムトリフルオロアセテート）および2-（トリブロモメチルスルホニル）-ベンゾチアゾール）；ならびに3-エチル-5-〔（3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン）-1-メチルエチリデン]-2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン；フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5, 7-ジメトキシフタラジノンおよび2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸、ホモフタル酸など）との組合せ；フタラジン、フタラジン誘導体（例えば、4-（1-ナフチル）フタラジン、6-クロロフタラジン、5, 7-ジメトキシフタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-イソブチルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、5, 7-ジメチルフタラジン、および2, 3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体）もしくは金属塩；フタラジンおよびその誘導体とフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸、ホモフタル酸など）との組合せ；キナゾリンジオン、ベンゾオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体；色調調節剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム（III）酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム（III）酸カリウムなど；無機

過酸化物および過硫酸塩、例えば、過酸化二硫化アンモニウムおよび過酸化水素；1, 3-ベンゾオキサジン-2, 4-ジオン、8-メチル-1, 3-ベンゾオキサジン-2, 4-ジオンおよび6-ニトロ-1, 3-ベンゾオキサジン-2, 4-ジオンなどのベンゾオキサジン-2, 4-ジオン；ピリミジンおよび不斉トリアジン（例えば、2, 4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど）、アザウラシル、およびテトラアザペンタレン誘導体（例えば、3, 6-ジメルカプト-1, 4-ジフェニル-1H, 4H-2, 3a, 5, 6a-テトラアザペンタレン、および1, 4-ジ（o-クロロフェニル）-3, 6-ジメルカプト-1H, 4H-2, 3a, 5, 6a-テトラアザペンタレン）などがある。

【0065】

これらの色調剤は、求められる性能（像密度、銀色調、熱現像改良）、感光材料外への揮発性、昇華性などの特性、カブリ防止剤などの他の添加剤と組み合わせたときの感光材料の特性などの観点から探索が進められ、多数の色調剤が報告されている。なかでも上記一般式（4）で表されるフタラジン類とフタル酸誘導体との組み合わせが優れていることが知られている。

【0066】

本発明の熱現像感光材料は、支持体上、感光性ハロゲン化銀および還元可能な銀塩と同一の面に、さらに、上記一般式（4）で表されるフタラジン化合物を有することが好ましい。

一般式（4）において、 R^2 は水素原子または一価の置換基を表す。 R^2 で表される置換基の例としては、アルキル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、さらに好ましくは炭素数1～8であり、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、さらに好ましくは炭素数2～8であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～12、さらに好ましくは2～8であり、例え

ばプロパルギル、3-ペンチニル等が挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、さらに好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチル等)、アラルキル基(好ましくは炭素数7~30、好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~12、さらに好ましくは炭素数1~8のアラルキル基であり、例えば、ベンジル、 α -メチルベンジル、2-フェニルエチル、ナフチルメチル、(4-メチルフェニル)メチル等)、アミノ基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~10、さらに好ましくは炭素数0~6であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ等)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、さらに好ましくは炭素数1~8であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ等)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、さらに好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルオキシ、2-ナフチルオキシ等)、アシル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、さらに好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等が挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、さらに好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、さらに好ましくは炭素数7~10であり、例えばフェニルオキシカルボニル等)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、さらに好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ等)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、さらに好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、さらに好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニルアミノ等)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、さらに好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ等)、スルホニ

ルアミノ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、さらに好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～16、さらに好ましくは炭素数0～12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、さらに好ましくは炭素数1～12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、さらに好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルチオ、エチルチオ等）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、さらに好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオ等）、スルホニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、さらに好ましくは炭素数1～12であり、例えばメシル、トシル、等）、スルフィニル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、さらに好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル等）、ウレイド基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、さらに好ましくは炭素数1～12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、さらに好ましくは炭素数1～12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミド等）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、ヘテロ環基（例えばイミダゾリル、ピリジル、フリル、ピペリジル、モルホリノ等）などが挙げられる。これらの置換基はさらに他の置換基で置換されていてもよい。

【0067】

R^2 は、好ましくは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキ

シカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基であり、より好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基であり、さらに好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子であり、特に好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基である。

【0068】

mは1～6の整数を表し、より好ましくは3以下であり、さらに好ましくは2以下である。 $(R^2)_m$ はフタラジン環上に1～6個の R^2 がそれぞれ独立に存在することを示し、mが2以上の場合、隣接する2つのRが脂肪族または芳香族の環を形成してもよい。脂肪族環は、好ましくは3～8員環であり、より好ましくは5～6員環である。芳香族環は、好ましくはベンゼンまたはナフタレン環である。脂肪族または芳香族の環は、ヘテロ環であってもよく、好ましくは5～6員環である。

【0069】

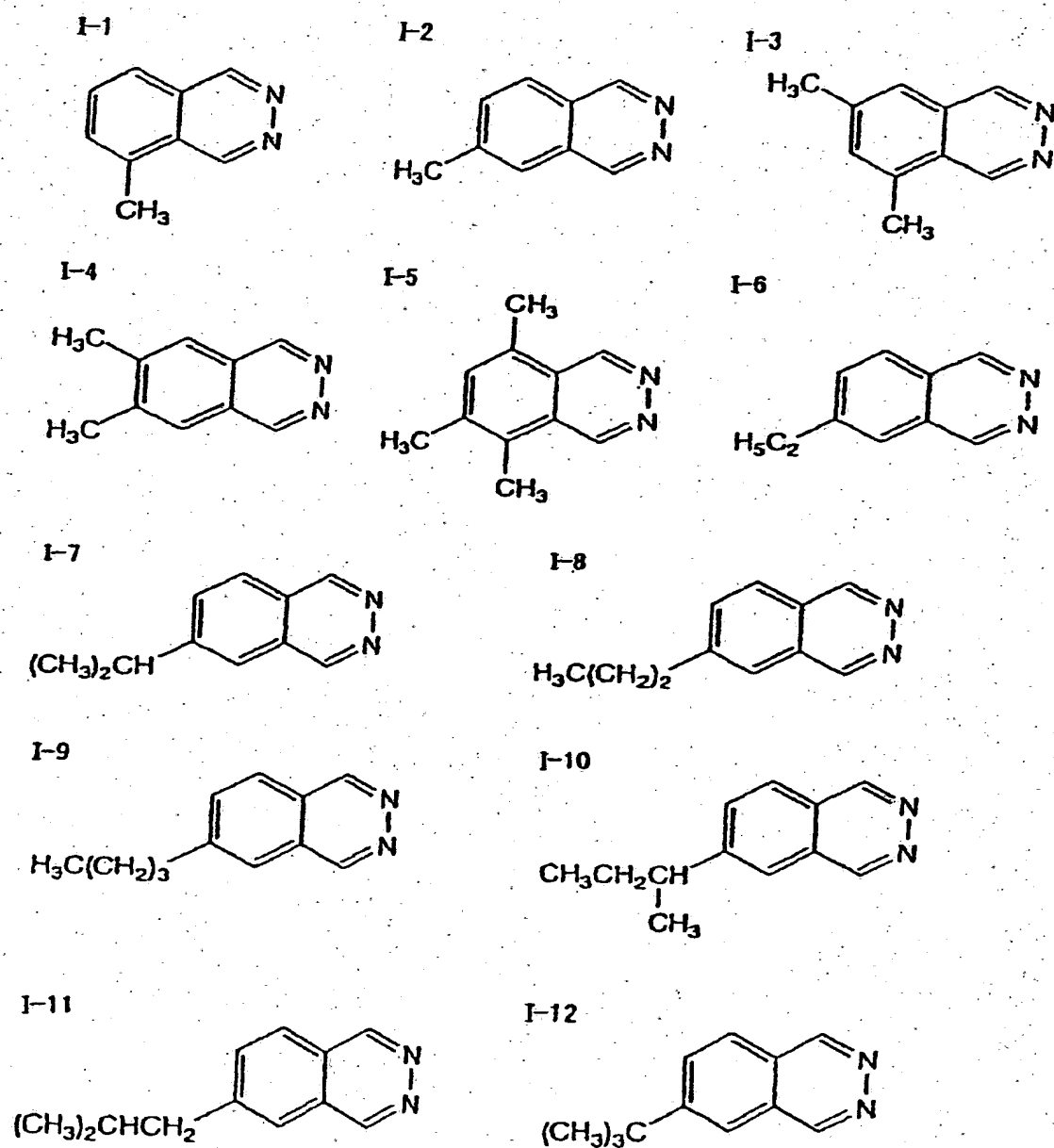
一般式(4)で表されるフタラジン化合物の製造方法としては、例えば、R. G. Elderfield, "Heterocyclic Compounds", John Wiley and Sons, Vol. 1～9, 1950-1967 や、A. R. Katritzky, "Comprehensive Heterocyclic Chemistry", Pergamon Press, 1984などに記載されている様に、対応するフタル酸誘導体(フタルアルデヒド、フタル酸無水物、フタル酸エステル等)をヒドラジンと縮合してフタラジン骨格を形成する方法、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラクロロ- α, α' -ジオキシレンをヒドラジンと縮合してフタラジンを合成する方法や、Tetrahedron Letters, 22巻、345頁(1981年)に記載されている様に、アリールアルダジン誘導体を塩化アルミニウムと臭化アルミニウムの混合物と共に溶解条件下に反応させ、環化生成させる方法、特開平11-180961号公報記

載の、アルダジン化合物を有機溶媒中で塩化アルミニウム触媒により環化させて合成する方法などが挙げられる。

以下に、一般式(4)で表されるフタラジン化合物の具体例を挙げるが、本発明に用いるフタラジン化合物はこれらに限定されるものではない。

【0070】

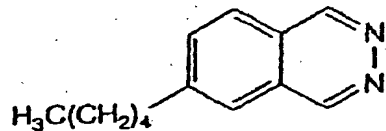
【化38】



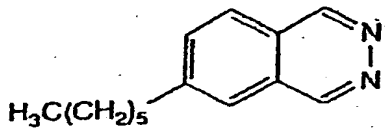
【0071】

【化 39】

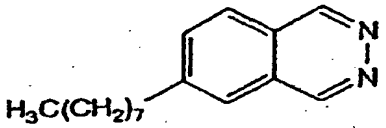
I-13



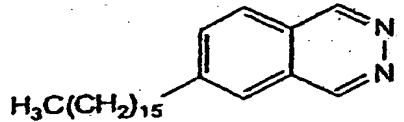
I-15



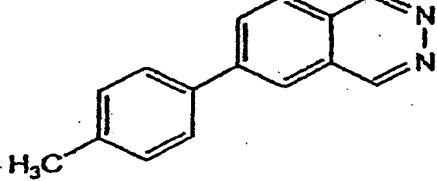
I-17



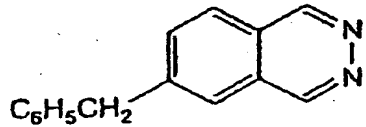
I-19



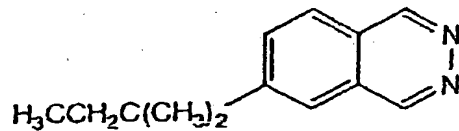
I-21



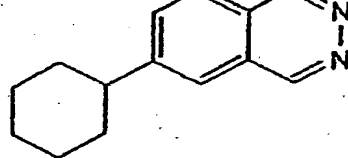
I-23



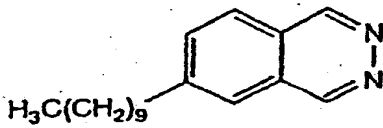
I-14



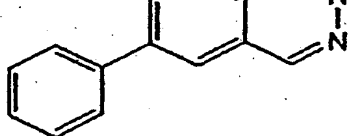
I-16



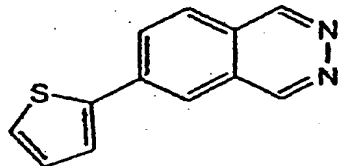
I-18



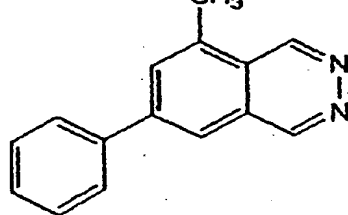
I-20



I-22



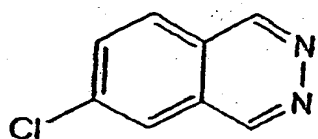
I-24



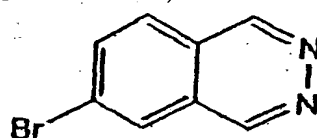
【0072】

【化 40】

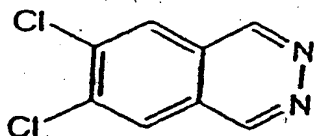
I-25



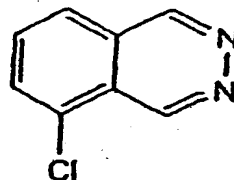
I-26



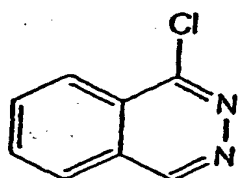
I-27



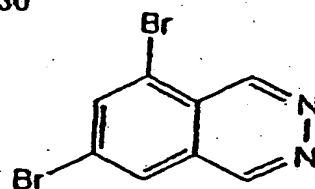
I-28



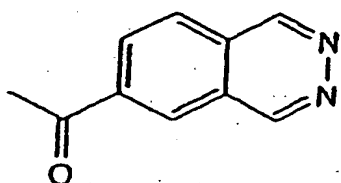
I-29



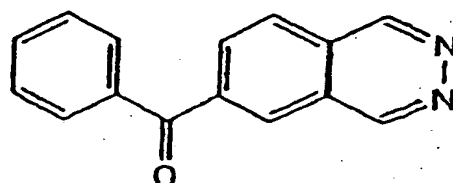
I-30



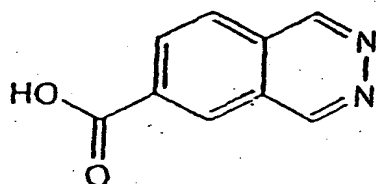
I-31



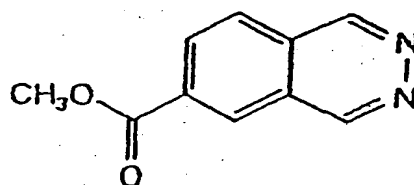
I-32



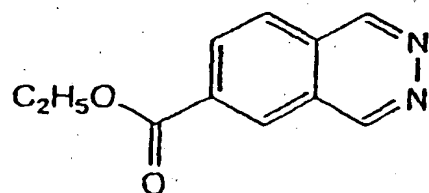
I-33



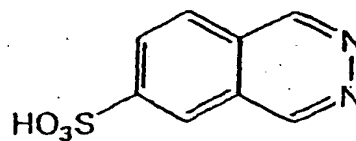
I-34



I-35



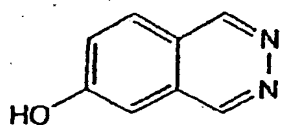
I-36



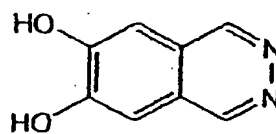
【0073】

【化 41】

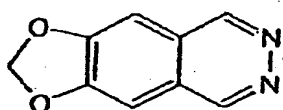
I-37



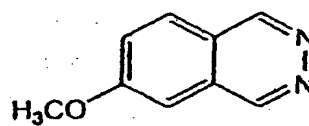
I-38



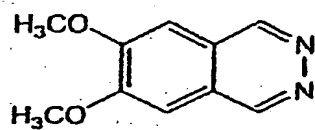
I-39



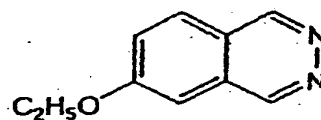
I-40



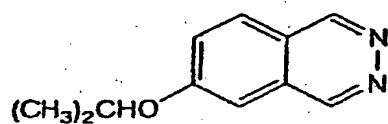
I-41



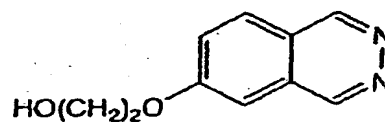
I-42



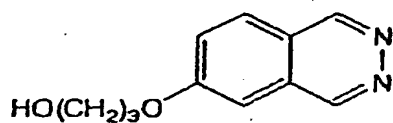
I-43



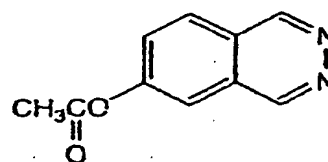
I-44



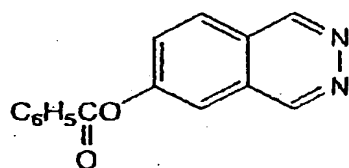
I-45



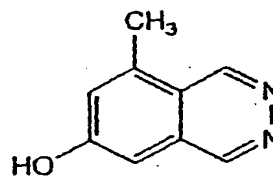
I-46



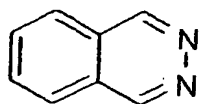
I-47



I-48



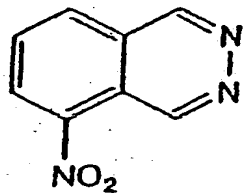
I-49



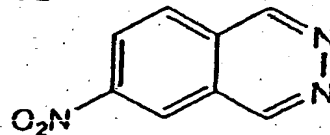
【0074】

【化42】

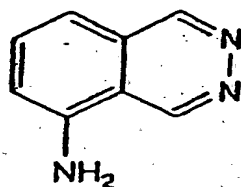
I-50



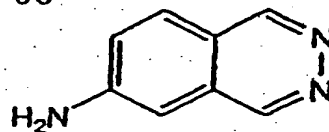
I-51



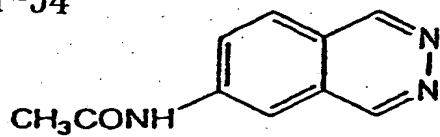
I-52



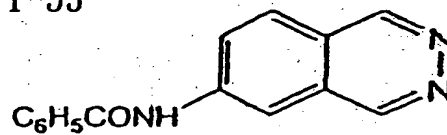
I-53



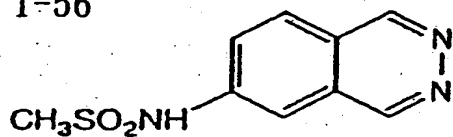
I-54



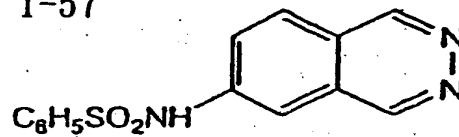
I-55



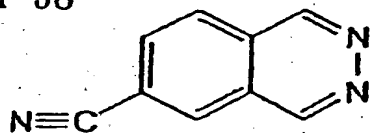
I-56



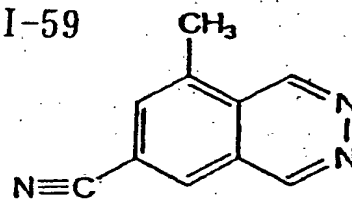
I-57



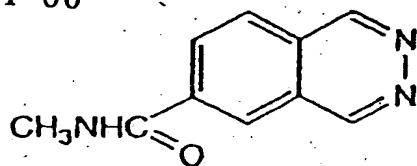
I-58



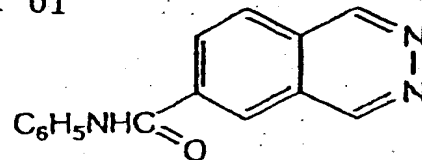
I-59



I-60



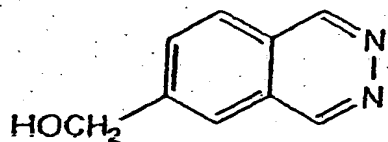
I-61



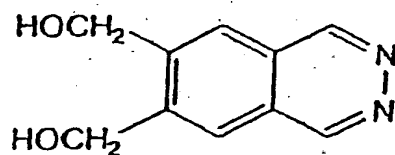
【0075】

【化 4 3】

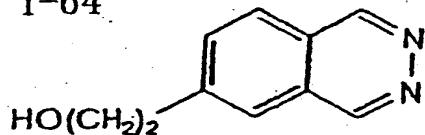
I-62



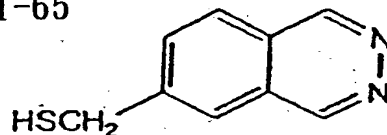
I-63



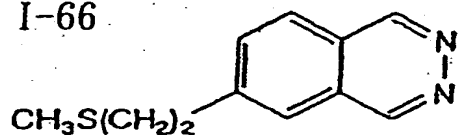
I-64



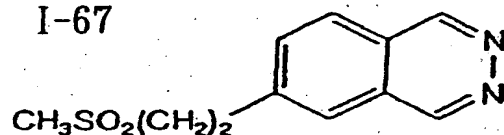
I-65



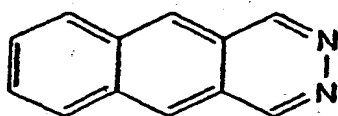
I-66



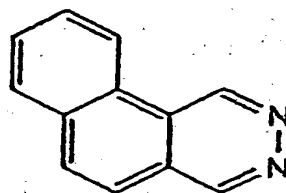
I-67



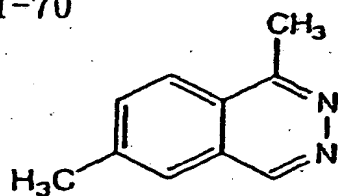
I-68



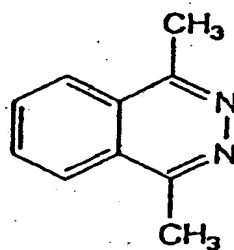
I-69



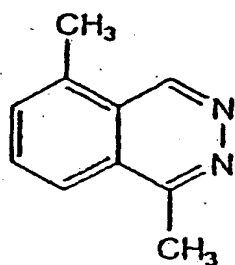
I-70



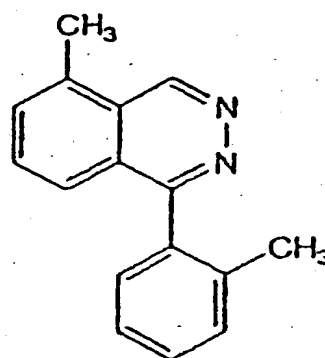
I-71



I-72

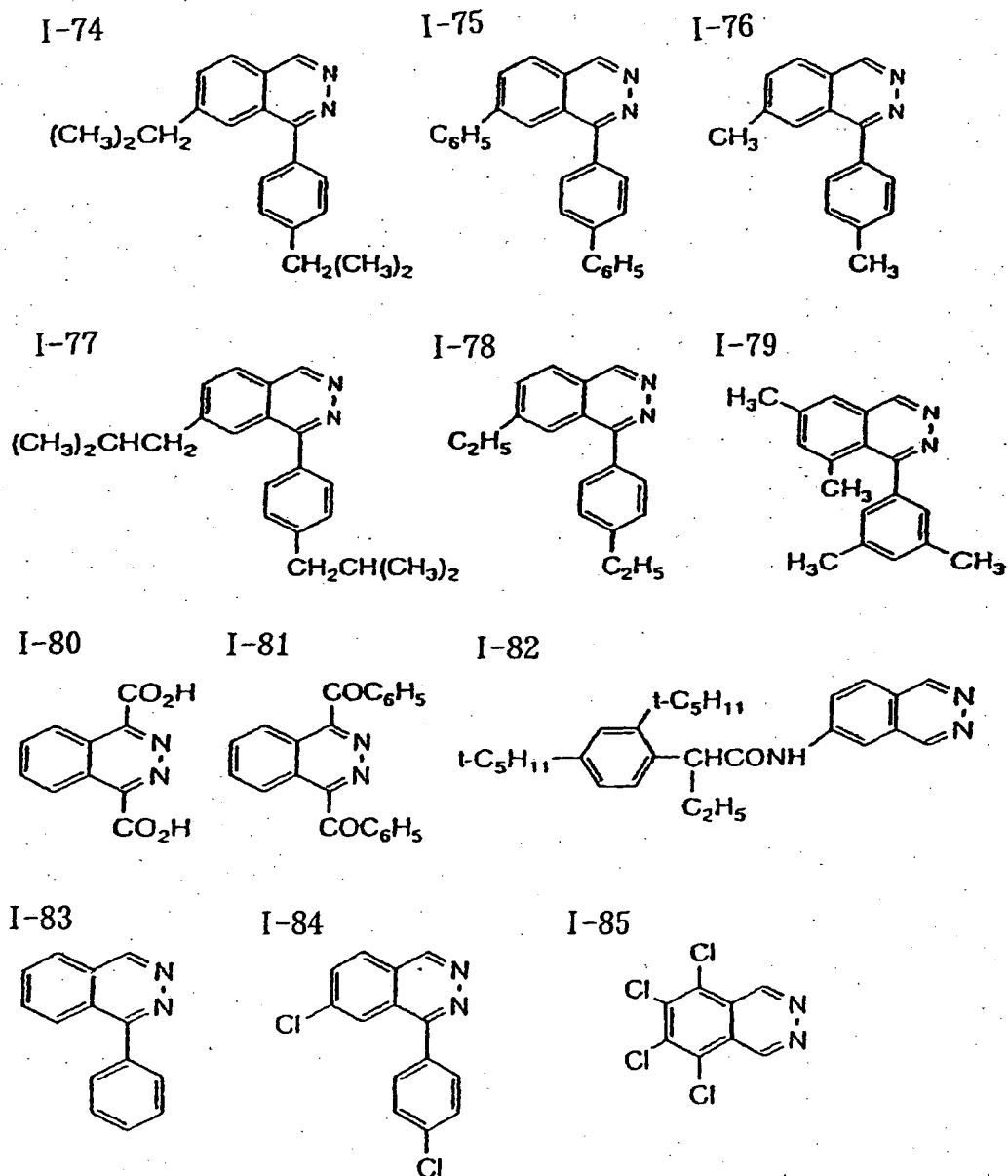


I-73



【0076】

【化 4 4】



【0077】

一般式(4)で表されるフタラジン化合物の使用量は、銀1モル当たり 10^{-4} ～1モルであることが好ましく、より好ましくは 10^{-3} ～0.3モルであり、さら好ましくは 10^{-4} ～0.3モルである。

一般式(4)で表されるフタラジン化合物は、溶液、粉末、固体微粒子分散物

、乳化物、オイルプロテクト分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段（例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど）で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

一般式（４）で表されるフタラジン化合物は、支持体上、感光性ハロゲン化銀および還元可能な銀塩と同一の面であればいずれの層に添加してもよいが、ハロゲン化銀を含む層またはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

【0078】

本発明の熱現像感光材料は、白黒感光材料、カラー感光材料のいずれに用いてもよいが、イエロー、マゼンタ、シアンの３原色を用いて色度図上の広範囲の色を得るためには、少なくとも３層のそれぞれ異なるスペクトル領域に感光性を持つハロゲン化銀乳剤層を組み合わせる。たとえば青感層、緑感層、赤感層の３層、緑感層、赤感層、赤外感層の組み合わせなどがある。各感光層は通常のカラース感光材料で知られている種々の配列順序を採ることができる。また、これらの各感光層は必要に応じて２層以上に分割してもよい。感光材料には、保護層、下塗り層、中間層、アンチハレーション層、バック層等の種々の補助層を設けることができる。さらに色分離性を改良するために種々のフィルター染料を添加することもできる。

【0079】

一般に写真感光材料の処理においては塩基を必要とするが、本発明の感光材料においては、さまざまな塩基供給方法が採用できる。例えば、感光材料側に塩基発生機能を与える場合、塩基プレカーサーとして感光材料中に導入することが可能である。このような塩基プレカーサーとしては、例えば熱により脱炭酸する有機酸と塩基の塩、分子内求核置換反応、ロッセン転位またはベックマン転位によりアミン類を放出する化合物などがある。この例については、米国特許第4,514,493号明細書、同第4,657,848号明細書等に記載されている。

【0080】

本発明の熱現像感光材料には超硬調化剤を用いることができる。本発明で用いる超硬調化剤の種類は特に限定されないが、好ましい超硬調化剤として、特願平

11-87297号明細書に記載の式(H)で表されるヒドラジン誘導体(具体的には同明細書の表1~表4に記載のヒドラジン誘導体)、特開平10-10672号公報、特開平10-161270号公報、特開平10-62898号公報、特開平9-304870号公報、特開平9-304872号公報、特開平9-304871号公報、特開平10-31282号公報、米国特許第5,496,695号明細書、欧州特許公開第741,320号公報に記載のすべてのヒドラジン誘導体を挙げることができる。

また、特願平11-87297号明細書に記載の式(1)~(3)で表される置換アルケン誘導体、置換イソオキサゾール誘導体および特定のアセタール化合物、さらに好ましくは同明細書に記載の式(A)または式(B)で表される環状化合物、具体的には同明細書の化8~化12に記載の化合物1~72も用いることができる。さらに、これら超硬調化剤を複数併用してもよい。

【0081】

上記超硬調化剤は、水または適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルホスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、超硬調化剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散して用いることもできる。

超硬調化剤は、支持体に対して画像形成層側のいずれの層に添加してもよいが、該画像形成層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

超硬調化剤の添加量は銀1モルに対し 1×10^{-6} ~1モルが好ましく、 1×10^{-5} ~ 5×10^{-1} モルがより好ましく、 2×10^{-5} ~ 2×10^{-1} モルが最も好ましい。

【0082】

また上記の化合物の他に、米国特許第 5, 545, 515 号明細書、同第 5, 635, 339 号明細書、同第 5, 654, 130 号明細書、国際公開 WO 97/34196 号公報、米国特許第 5, 686, 228 号明細書に記載の化合物、或いはまた特開平 11-119372 号公報、特開平 11-133546 号公報、特開平 11-119373 号公報、特開平 11-109546 号公報、特開平 11-95365 号公報、特開平 11-95366 号公報、特開平 11-149136 号公報に記載の化合物を用いてもよい。

【0083】

本発明では超硬調画像形成のために、前記の超硬調化剤とともに硬調化促進剤を併用することができる。例えば、米国特許第 5, 545, 505 号明細書に記載のアミン化合物、具体的には AM-1~AM-5、米国特許第 5, 545, 507 号明細書に記載のヒドロキサム酸類、具体的には HA-1~HA-11、米国特許第 5, 545, 507 号明細書に記載のアクリロニトリル類、具体的には CN-1~CN-13、米国特許第 5, 558, 983 号明細書に記載のヒドラジン化合物、具体的には CA-1~CA-6、特開平 9-297368 号公報に記載のオニウム塩類、具体的には A-1~A-42、B-1~B-27、C-1~C-14 などを用いることができる。

【0084】

上記の一般式(1)で表される化合物は、このような超硬調化剤としての活性を有しないことが好ましい。

【0085】

非感光性銀塩、感光性ハロゲン化銀およびバインダーを有する熱現像感光材料において、蟻酸あるいは蟻酸塩は強いかぶらせ物質となる。本発明では、熱現像感光材料の感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側の蟻酸あるいは蟻酸塩の含有量が銀 1 モル当たり 5 ミリモル以下、さらには 1 ミリモル以下であることが好ましい。

【0086】

本発明の熱現像感光材料には五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を超硬調化剤と併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸

またはその塩としては、メタリン酸（塩）、ピロリン酸（塩）、オルトリン酸（塩）、三リン酸（塩）、四リン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）などを挙げる
ことができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸または
その塩としては、オルトリン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）を挙げるこ
とができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナ
トリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがあ
る。

本発明において好ましく用いることができる五酸化二リンが水和してできる酸
またはその塩は、少量で所望の効果を発現するという点から画像形成層あるいは
それに隣接するバインダー層に添加する。

五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量（感光材料 1 m^2 あた
りの塗布量）は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、 $0.1 \sim$
 500 mg/m^2 が好ましく、 $0.5 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ がより好ましい。

【0087】

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、
塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサ
ーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号
明細書に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンある
いは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加すること
により感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる
。また、特開平11-119374号公報の段落番号0217～0224に記載されてい
る方法、特願平11-98708号明細書、同11-84182号明細書に記載の方法も好ましい
。

【0088】

感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のため
に小さいことが好ましく具体的には $0.20 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01 \mu\text{m}$ 以
上 $0.15 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.02 \mu\text{m}$ 以上 $0.12 \mu\text{m}$ 以下がよい。ここでいう
粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子の投影面積（平板粒子の場合は主平面の投影

面積)と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

【0089】

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、十四面体、平板状、球状、棒状、ジャガイモ状等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子あるいは平板状粒子が好ましい。粒子のアスペクト比、面指数など粒子形状の特徴については、特開平11-119374号公報の段落番号0225に記載されているものと同じである。また、ハロゲン組成の分布はハロゲン化銀粒子の内部と表面において均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造としては好ましくは2～5重構造、より好ましくは2～4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0090】

本発明においては、六シアノ金属錯体を粒子最表面に存在させたハロゲン化銀粒子が好ましい。六シアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$ などが挙げられる。本発明においては六シアノFe錯体が好ましい。

六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ(n-ブチル)アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

【0091】

六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）と

の混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

六シアノ金属錯体の添加量は、銀 1 モル当たり 1×10^{-5} モル以上 1×10^{-2} モル以下が好ましく、より好ましくは 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-3} モル以下である。

【0092】

六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

尚、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の 96 質量% を添加した後から開始してもよく、98 質量% 添加した後から開始するのがより好ましく、99 質量% 添加した後が特に好ましい。

これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄 (II) の銀塩は、AgI よりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となった。

【0093】

本発明で用いるハロゲン化銀粒子の粒径分布は、単分散度の値が 30 % 以下であり、好ましくは 1 ~ 20 % であり、さらに 5 ~ 15 % である。ここで単分散度は、粒径の標準偏差を平均粒径で割った値の百分率 (%) (変動係数) として定義されるものである。なおハロゲン化銀粒子の粒径は、便宜上、立方体粒子の場合は稜長で表し、その他の粒子 (八面体、十四面体、平板状など) は投影面積円相当直径で算出する。

本発明で用いる感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表の第 V I I 族あるいは第 V I I I 族の金属または金属錯体を含有する。周期律表の第 V I I 族あるいは第

VIII族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくはロジウム、レニウム、ルテニウム、オスニウム、イリジウムである。特に好ましい金属錯体は、 $(\text{NH}_4)_3\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5$ 、 $\text{K}_2\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5$ 、 K_3IrCl_6 、 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ である。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し 1×10^{-9} モル $\sim 1 \times 10^{-3}$ モルの範囲が好ましく、 1×10^{-8} モル $\sim 1 \times 10^{-4}$ モルの範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号公報等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。これら重金属の種類、添加方法に関しては、特開平11-119374号公報の段落番号0227～0240に記載されている。

【0094】

感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている水洗法により脱塩することができるが、本発明においては脱塩しなくてもよい。

本発明で用いる感光性ハロゲン化銀乳剤は化学増感することが好ましい。化学増感については、特開平11-119374号公報の段落番号0242～0250に記載されている方法を用いることが好ましい。

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第293,917号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0095】

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀に含有するゼラチンとしては、感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。低分子量ゼラチンの分子量は、500～60,000であり、好ましくは分子量1,000～40,000である。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。また、粒子形成時は通常のゼラチン（分子量100,000程度）を使用し、脱塩処理後の分散時に低分子量ゼラチンを使用してもよい。

分散媒の濃度は0.05～20質量%にすることができるが、取り扱い上5～

15質量%の濃度域が好ましい。ゼラチンの種類としては、通常アルカリ処理ゼラチンが用いられるが、その他に酸処理ゼラチン、フタル化ゼラチンの如き修飾ゼラチンも用いることができる。

【0096】

本発明に用いることができる増感色素としては、ハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号公報の段落番号0103～0109、特開平10-186572号公報の一般式(II)で表される化合物、特開平11-119374号公報の一般式(I)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5,510,236号明細書、同第3,871,887号明細書実施例5に記載の色素、特開平2-96131号公報、特開昭59-48753号公報に開示されている色素が挙げられ、また欧州特許公開第0803764A1号公報の第19ページ第38行～第20ページ第35行、特願2000-86865号明細書、特願2000-102560号明細書、特願2000-205399号明細書等に記載されている。

例えば、550nm～750nmの波長領域を分光増感する色素としては、特開平10-186572号公報の一般式(II)で表される色素が挙げられ、具体的にはII-6、II-7、II-14、II-15、II-18、II-23、II-25の色素を好ましい色素として例示することができる。また、750～1400nmの波長領域を分光増感する色素としては、特開平11-119374号公報の一般式(I)で表される色素が挙げられ、具体的には(25)、(26)、(30)、(32)、(36)、(37)、(41)、(49)、(54)の色素を好ましい色素として例示することができる。さらに、J-bandを形成する色素として、米国特許第5,510,236号明細書、同第3,871,887号明細書の実施例5に記載の色素、特開平2-96131号公報、特開昭59-48753号公報に開示されている色素を好ましい色素として例示することができる。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。

【0097】

本発明において増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成の開始前まで

の時期である。

本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-6} ～ 1 モルが好ましく、さらに好ましくは 10^{-4} ～ 10^{-1} モルである。

【0098】

本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587,338号公報、米国特許第3,877,943号明細書、同第4,873,184号明細書、特開平5-341432号公報、同11-109547号公報、同10-111543号公報等に記載の化合物が挙げられる。

【0099】

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、硫黄増感法、セレン増感法もしくはテルル増感法にて化学増感されていることが好ましい。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物、例えば、特開平7-128768号公報等に記載の化合物等を使用することができる。特に本発明においてはテルル増感が好ましく、特開平11-65021号公報段落番号0030に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号公報中の一般式 (II), (III), (IV) で示される化合物がより好ましい。

【0100】

本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1)分光増感前、(2)分光増感と同時、(3)分光増感後、(4)塗布直前等があり得る。特に分光増感後に行われることが好ましい。

本発明で用いられる硫黄、セレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-8} ～ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-3} モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5～8、pAgとしては6～11、温度としては40～95℃程度である。

【0101】

本発明に用いられる感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なる

もの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの) 併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号公報、同53-106125号公報、同47-3929号公報、同48-55730号公報、同46-5187号公報、同50-73627号公報、同57-150841号公報などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.2logE以上の差を持たせることが好ましい。

【0102】

本発明で用いる感光性ハロゲン化銀の使用量としては有機銀塩 1 モルに対して感光性ハロゲン化銀 0.01 モル～0.5 モルが好ましく、0.02 モル～0.3 モルがより好ましく、0.03 モル～0.25 モルが特に好ましい。

別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法および混合条件については、それぞれ調製を終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に得られる限り特に制限はない。また、混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましい方法である。

【0103】

本発明に用いることができる還元可能な銀塩である有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒(感光性ハロゲン化銀の潜像など)および還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は、還元可能な銀イオン源を含む任意の有機物質であってよい。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10～30、好ましくは15～28の)長鎖脂肪酸カルボン酸の銀塩が好ましい。配位子が4.0～10.0の範囲の錯体安定度定数を有する有機または無機銀塩の錯体も好ましい。銀供給物質は、好ましくは画像形成層の約5～70質量%を構成することができる。好ましい有機銀塩として、カルボキシル基を有する有機化合物の銀塩を挙げることができる。具体的には、脂肪酸カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩を挙げるこ

ができるが、これらに限定されるものではない。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀および樟脳酸銀、これらの混合物などを挙げることができる。

【0104】

本発明においては、上記の有機酸銀ないしは有機酸銀の混合物の中でも、ベヘン酸銀含有率75モル%以上の有機酸銀を用いることが好ましく、ベヘン酸銀含有率85モル%以上の有機酸銀を用いることがさらに好ましい。ここでベヘン酸銀含有率とは、使用する有機酸銀に対するベヘン酸銀のモル分率を示す。本発明に用いる有機酸銀中に含まれるベヘン酸銀以外の有機酸銀としては、上記の例示有機酸銀を好ましく用いることができる。

本発明に好ましく用いられる有機酸銀は、上記の有機酸のアルカリ金属塩（Na塩、K塩、Li塩等が挙げられる）溶液または懸濁液と硝酸銀を反応させることにより調製される。これらの調製方法については、特願平11-104187号明細書の段落番号0019～0021に記載の方法、欧州特許公開第0962812A1号に記載の方法を用いることができる。

【0105】

本発明においては、液体を混合するための密閉手段（気液界面を有しない混合手段）の中に硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液を添加することにより有機酸銀を調製する方法を好ましく用いることができる。具体的には、特願平11-203413号明細書、特願2000-195621号明細書に記載されている方法を用いることができる。

本発明においては有機酸銀の調製時に、硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液、あるいは反応液には水に可溶な分散剤を添加することができる。ここで用いる分散剤の種類および使用量については、特願平11-115457号明細書の段落番号0052に具体例が記載されている。

【0106】

本発明に用いる有機酸銀は第3アルコールの存在下で調製することが好ましい

。第3アルコールとしては、好ましくは総炭素数15以下の化合物が好ましく、10以下の化合物が特に好ましい。好ましい第3アルコールの例としては、*tert*-ブタノール等が挙げられるが、本発明で 사용할 ことができる第3アルコールはこれに限定されない。

本発明に用いる第3アルコールの添加時期は有機酸銀調製時のいずれのタイミングでもよいが、有機酸アルカリ金属塩の調製時に添加して、有機酸アルカリ金属塩を溶解して用いることが好ましい。また、本発明で用いる第3アルコールは、有機酸銀調製時の溶媒としての水に対して質量比で0.01~10の範囲で使用する ことができるが、0.03~1の範囲で使用する ことが好ましい。

【0107】

本発明に用いることができる有機銀塩の形状やサイズは特に制限されないが、特願平11-104187号明細書の段落番号0024に記載のものや欧州特許公開第0962812A1号に記載のものを 用いることが好ましい。有機銀塩の形状は、有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像から求めることができる。粒子サイズの単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率（変動係数）は好ましくは80%以下、より好ましくは50%以下、さらに好ましくは30%以下である。測定方法としては、例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ（体積加重平均直径）から求めることができる。この測定法での平均粒子サイズとしては0.05 μm ~10.0 μm の固体微粒子分散物が好ましい。より好ましい平均粒子サイズは0.1 μm ~5.0 μm 、さらに好ましい平均粒子サイズは0.1 μm ~2.0 μm である。

【0108】

本発明に用いる有機銀塩は、脱塩したものであることが好ましい。脱塩法は特に制限されず、公知の方法を用いることができるが、遠心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法を好ましく用いることができる。限外濾過の方法については、特願平11-115457号明細書、特願2000-90093号明細書に記載の方法を用いることができる。

本発明では、高S/Nで、粒子サイズが小さく、凝集のない有機銀塩固体分散物を得る目的で、画像形成媒体である有機銀塩を含み、かつ感光性銀塩を実質的に含まない水分散液を高速流に変換した後、圧力降下させる分散法を用いることが好ましい。これらの分散方法については特願平11-104187号明細書の段落番号0027～0038に記載の方法を用いることができる。

【0109】

本発明で用いる有機銀塩固体微粒子分散物の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。具体的には、体積荷重平均直径の標準偏差を体積荷重平均直径で割った値の百分率（変動係数）が80%以下、より好ましくは50%以下、さらに好ましくは30%以下である。

本発明に用いる有機銀塩固体微粒子分散物は、少なくとも有機銀塩と水からなるものである。有機銀塩と水との割合は特に限定されるものではないが、有機銀塩の全体に占める割合は5～50質量%であることが好ましく、特に10～30質量%の範囲が好ましい。前述の分散助剤を用いることは好ましいが、粒子サイズを最小にするのに適した範囲で最少量使用するのが好ましく、有機銀塩に対して0.5～30質量%、特に1～15質量%の範囲が好ましい。

本発明で用いる有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀量として0.1～5 g/m²が好ましく、さらに好ましくは1～3 g/m²である。

【0110】

本発明の熱現像感光材料は、支持体上、感光性ハロゲン化銀および還元可能な銀塩と同一の面に、バインダーを有する。画像形成層（感光性層、乳剤層）のバインダーとしては、よく知られている天然または合成樹脂、例えば、ゼラチン、ポリビニルアセタール、ポリビニルクロリド、ポリビニルアセテート、セルロースアセテート、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネートなどから任意のものを選択することができる。当然ながら、コポリマーおよびターポリマーも含まれる。好ましいポリマーは、ポリビニルブチラール、ブチルエチルセルロース、メタクリレートコポリマー、無水マレイン酸エステルコポリマー、ポリスチレンおよびブタジエンスチレンコポリマーである。必要に応じて、これらのポリマーを2種またはそれ以上組合せて使用

することができる。そのようなポリマーは、成分をその中に保持するのに十分な量で使用される。すなわち、バインダーとして機能するのに効果的な範囲で使用される。効果的な範囲は、当業者が適切に決定することができる。少なくとも有機銀塩を保持する場合の目安として、バインダー対有機銀塩の割合は、15 : 1 ~ 1 : 2、特に 8 : 1 ~ 1 : 1 の範囲が好ましい。

【0111】

画像形成層のうち少なくとも1層は以下に述べるポリマーラテックスを全バインダーの50質量%以上含有することが好ましい。(以降この画像形成層を「本発明における画像形成層」、バインダーに用いるポリマーラテックスを「本発明で用いるポリマーラテックス」と表す。) また、ポリマーラテックスは画像形成層だけではなく、保護層やバック層に用いてもよく、特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像感光材料を用いる場合には、保護層やバック層にもポリマーラテックスを用いる必要がある。ただしここで言う「ポリマーラテックス」とは水不溶な疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。なお本発明で用いるポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「合成ラテックスの応用(杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993))」、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」などに記載されている。分散粒子の平均粒径は1~50000nm、より好ましくは5~1000nm程度が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【0112】

本発明に用いるポリマーラテックスとしては通常の均一構造のポリマーラテックス以外、いわゆるコア/シェル型のラテックスでもよい。この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。

バインダーに用いるポリマーラテックスのポリマーのガラス転移温度(T_g)

は、保護層、バック層と画像形成層とでは好ましい範囲が異なる。画像形成層にあっては熱現像時に写真有用素材の拡散を促すため、40℃以下であり、20～40℃が好ましく、23～40℃がより好ましく、さらには30～40℃が好ましい。保護層やバック層に用いる場合には種々の機器と接触するために25～70℃のガラス転移温度が好ましい。

【0113】

本発明に用いるポリマーラテックスの最低造膜温度(MFT)は-30℃～90℃、より好ましくは0℃～70℃程度が好ましい。最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は可塑剤ともよばれポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物(通常有機溶剤)で、例えば前述の「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」に記載されている。

ポリマーラテックスに用いられるポリマー種としてはアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの共重合体などがある。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでも、また架橋されたポリマーでもよい。またポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでもブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は数平均分子量で5000～1000000、好ましくは10000～100000程度が好ましい。分子量が小さすぎるものは画像形成層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは製膜性が悪く好ましくない。

【0114】

本発明の熱現像感光材料の画像形成層のバインダーとして用いられるポリマーラテックスの具体例としては以下のようなものがある。メチルメタクリレート/エチルアクリレート/メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/スチレン/アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン/ブタジエン/アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン/ブタジエン/ジビニルベンゼン/メタクリル酸コポリマーのラテックス、メ

チルメタクリレート／塩化ビニル／アクリル酸コポリマーのラテックス、塩化ビニリデン／エチルアクリレート／アクリロニトリル／メタクリル酸コポリマーのラテックスなど。また、このようなポリマーは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。例えばアクリル樹脂の例として、セビアンA4635、46583、4601（以上ダイセル化学工業（株）製）、Nipol Lx811、814、821、820、857（以上日本ゼオン（株）製）など、ポリエステル樹脂としては、FINETEX ES650、611、675、850（以上大日本インキ化学（株）製）、WD size、WMS（以上イーストマンケミカル製）など、ポリウレタン樹脂としてはHYDRAN AP10、20、30、40（以上大日本インキ化学（株）製）など、ゴム系樹脂としてはLACSTAR7310K、3307B、4700H、7132C（以上大日本インキ化学（株）製）、Nipol Lx416、410、438C、2507（以上日本ゼオン（株）製）など、塩化ビニル樹脂としてはG351、G576（以上日本ゼオン（株）製）など、塩化ビニリデン樹脂としてはL502、L513（以上旭化成工業（株）製）、アロンD7020、D504、D5071（以上三井東圧（株）製）など、オレフィン樹脂としてはケミパールS120、SA100（以上三井石油化学（株）製）などを挙げることができる。これらのポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドして用いてもよい。

【0115】

本発明の熱現像感光材料の画像形成層は全バインダーの50質量%以上として上記ポリマーラテックスを用いることが好ましいが、70質量%以上として上記ポリマーラテックスを用いることがより好ましい。

本発明において、画像形成層の全バインダー量は $0.2 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $1 \sim 15 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

本発明の熱現像感光材料の画像形成層には必要に応じて全バインダーの50質量%以下の範囲でゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマ

一の添加量は画像形成層の全バインダーの30質量%以下、さらには15質量%以下が好ましい。

【0116】

本発明において、画像形成層は水系の塗布液を塗布後乾燥して調製することが好ましい。ただし、ここで言う「水系」とは塗布液の溶媒（分散媒）の60質量%以上が水であることをいう。塗布液の水以外の成分はメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなどの水混和性の有機溶媒を用いることができる。具体的な溶媒組成の例としては、水のほか、以下のようなものがある。水／メタノール＝90／10、水／メタノール＝70／30、水／エタノール＝90／10、水／イソプロパノール＝90／10、水／ジメチルホルムアミド＝95／5、水／メタノール／ジメチルホルムアミド＝80／15／5、水／メタノール／ジメチルホルムアミド＝90／5／5。（ただし数字は質量%を表す。）

【0117】

本発明における感光性ハロゲン化銀および／または還元可能な銀塩は、既知のカブリ防止剤、安定剤前駆体によって、付加的なカブリの生成に対してさらに保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許第2,131,038号明細書および同第2,694,716号明細書に記載のチアゾニウム塩、米国特許第2,886,437号明細書および同第2,444,605号明細書に記載のアザインデン、米国特許第2,728,663号明細書に記載の水銀塩、米国特許第3,287,135号明細書に記載のウラゾール、米国特許第3,235,652号明細書に記載のスルホカテコール、英国特許第623,448号明細書に記載のオキシム、ニトロソ、ニトロインダゾール、米国特許第2,839,405号明細書に記載の多価金属塩、米国特許第3,220,839号明細書に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許第2,566,263号明細書および同第2,597,915号明細書に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許第4,108,665号明細書および同第4,442,202号明細書に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特

許第4, 128, 557号明細書および同第4, 137, 079号明細書、同第4, 138, 365号明細書および同第4, 459, 350号明細書に記載のトリアジンならびに米国特許第4, 411, 985号明細書に記載のリン化合物などがある。

【0118】

本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化物であり、例えば、特開昭50-119624号公報、同50-120328号公報、同51-121332号公報、同54-58022号公報、同56-70543号公報、同56-99335号公報、同59-90842号公報、同61-129642号公報、同62-129845号公報、特開平6-208191号公報、同7-5621号公報、同7-2781号公報、同8-15809号公報、米国特許第5, 340, 712号明細書、同第5, 369, 000号明細書、および同第5, 464, 737号明細書に開示されているような化合物が挙げられる。

本発明を実施するために必要ではないが、乳剤層にカブリ防止剤として水銀(II)塩を加えることが有利なことがある。この目的に好ましい水銀(II)塩は酢酸水銀および臭化水銀である。

【0119】

本発明の熱現像感光材料は、高感度化やカブリ防止を目的として安息香酸類を含有してもよい。本発明に用いられる安息香酸類はいかなる安息香酸誘導体でもよいが、好ましい構造の例としては、米国特許第4, 784, 939号明細書、同第4, 152, 160号明細書、特開平9-329865号公報、特開平9-329864号公報、特開平9-281637号公報などに記載の化合物が挙げられる。

安息香酸類の添加量は、いかなる量でもよいが、銀1モル当たり1 μ モル～2モルが好ましく、より好ましくは1ミリモル～0.5モルである。安息香酸類の添加法としては、粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行ってもよい。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加してもよい。安息香酸類の添加時期は、塗布液調製のいかなる工程でもよく、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製のいかなる工程でも

よいが、有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。安息香酸類は熱現像感光材料のいかなる部位に添加してもよいが、画像形成層である感光層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。

【0120】

本発明の熱現像感光材料には、現像を抑制または促進させて現像を制御すること、分光増感効率を向上させること、現像前後の保存性を向上させることなどを目的として、メルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

メルカプト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでもよいが、 $Ar-SM^0$ 、 $Ar-S-S-Ar$ で表されるものが好ましい。式中、 M^0 は水素原子またはアルカリ金属原子であり、 Ar は1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンもしくはテルル原子を有する芳香環基または縮合芳香環基である。好ましくは、複素芳香環はベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、カルバゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリノンである。この複素芳香環は置換基を有していてもよく、置換基の例としては、ハロゲン（例えば、臭素および塩素）、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル（例えば、炭素数1以上、好ましくは炭素数1～4）、アルコキシ（例えば、炭素数1以上、好ましくは炭素数1～4）、およびアリアル（置換基を有していてもよい）が挙げられる。メルカプト置換複素芳香族化合物の例としては、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2,2-ジチオビスベンゾチアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4,5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチ

オール、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプト-ピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトピリミジン、4, 6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカプト-5-フェニル-1, 2, 4-トリアゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、3-(5-メルカプトテトラゾール)ベンゼンスルホン酸ナトリウム、N-メチル-N-[3-(5-メルカプトテトラゾリル)フェニル]ウレア、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾール、N-[3-(メルカプトアセチルアミノ)プロピル]カルバゾールなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

メルカプト化合物の添加量は、画像形成層中の銀1モル当たり0.0001～1モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは銀1モル当たり0.001～0.3モルである。

【0121】

本発明の熱現像感光材料の画像形成層（感光性層）には、可塑剤および潤滑剤として、多価アルコール（例えば、米国特許第2, 960, 404号明細書に記載された種類のグリセリンおよびジオール）、米国特許第2, 588, 765号明細書および同第3, 121, 060号明細書に記載の脂肪酸またはエステル、英国特許第955, 061号明細書に記載のシリコーン樹脂などを用いることができる。

【0122】

本発明の熱現像感光材料の画像形成層には、色調改良、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。これらの染料および顔料はいかなるものでもよいが、例えばカラーインデックス記載の顔料や染料が用いられ、具体的にはピラゾロアゾール染料、アントラキノン染料、アゾ染料、アゾメチン染料、オキソノール染料、カルボシアニン染料、スチリル染料、トリフェニルメタン染料、インドアニリン染料、インドフェノール染料、フタロシアニンをはじめとする有機顔料、無機顔料などが挙げられる。好ましい染料としては、アン

トラキノン染料（例えば特開平 5 - 3 4 1 4 4 1 号公報記載の化合物 1 ~ 9、特開平 5 - 1 6 5 1 4 7 号公報記載の化合物 3 - 6 ~ 1 8 および 3 - 2 3 ~ 3 8 等）、アゾメチン染料（特開平 5 - 3 4 1 4 4 1 号公報記載の化合物 1 7 ~ 4 7 等）、インドアニリン染料（例えば特開平 5 - 2 8 9 2 2 7 号公報記載の化合物 1 1 ~ 1 9、特開平 5 - 3 4 1 4 4 1 号公報記載の化合物 4 7、特開平 5 - 1 6 5 1 4 7 号公報記載の化合物 2 - 1 0 ~ 1 1 等）、およびアゾ染料（特開平 5 - 3 4 1 4 4 1 号公報記載の化合物 1 0 ~ 1 6 等）が挙げられる。

染料および顔料の使用量は、目的の吸収量によって決められるが、一般的に感光材料 1 m^2 当たり $1 \mu\text{g} \sim 1 \text{ g}$ の範囲が好ましい。染料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でもよい。

【0 1 2 3】

本発明の熱現像感光材料においては、画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。

表面保護層のバインダーとしてはいかなるポリマーでもよいが、カルボン酸残基を有するポリマーを $100 \text{ mg/m}^2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 含むことが好ましい。ここでいうカルボン酸残基を有するポリマーとしては、天然高分子（ゼラチン、アルギン酸等）、変性天然高分子（カルボキシメチルセルロース、フタル化ゼラチン等）、合成高分子（ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアルキルメタクリレート/アクリレート共重合体、ポリスチレン/ポリメタクリレート共重合体等）などが挙げられる。このようなポリマーのカルボキシ残基の含有量としては、ポリマー 100 g 当たり $10 \text{ mmol} \sim 1.4 \text{ mol}$ であることが好ましい。

また、カルボン酸残基はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機カチオンなどと塩を形成してもよい。

【0 1 2 4】

表面保護層には、いかなる付着防止材料を使用してもよい。付着防止材料の例としては、ワックス、シリカ粒子、スチレン含有エラストマー性ブロックコポリマー（例えば、スチレン-ブタジエーン-スチレン、スチレン-イソプレン-スチレン）、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピ

オネートやこれらの混合物などが挙げられる。また、表面保護層には、架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0125】

本発明において、画像形成層もしくは画像形成層の保護層には、米国特許第3, 253, 921号明細書、同第2, 274, 782号明細書、同第2, 527, 583号明細書および同第2, 956, 879号明細書に記載されているような光吸収物質およびフィルター染料を使用することができる。また、例えば米国特許第3, 282, 699号明細書に記載のように染料を媒染することができる。フィルター染料の使用量は、露光波長での吸光度が0.1～3が好ましく、0.2～1.5が特に好ましい。

【0126】

本発明における感光性層またはそれに隣接する非感光性層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料（例えばC.I.Pigment Blue 60、C.I.Pigment Blue 64、C.I.Pigment Blue 15:6）を用いることができる。これらについては国際公開W098/36322号公報、特開平10-268465号公報、同11-338098号公報等に詳細に記載されている。

【0127】

本発明の熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層（好ましくは画像形成層）を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

バック層は、所望の範囲での最大吸収が約0.3以上2.0以下であることが好ましい。所望の範囲が750～1400nmである場合には、750～360nmにおける光学濃度が0.005以上0.5未満であることが好ましく、さらに光学濃度が0.001以上0.3未満のハレーション防止層であることが好ましい。所望の範囲が750nm以下である場合には、画像形成前の所望範囲の最大吸収が0.3以上2.0以下であり、さらに画像形成後の360～750nmの光学濃度が0.005以上0.3未満になるようなハレーション防止層であることが好ましい。画像形成後の光学濃度を上記の範囲に下げる方法としては特に制限はないが、例えば、ベルギー特許第733, 706号明細書に記載されたように、染料

による濃度を加熱による消色で低下させる方法、特開昭 5 4 - 1 7 8 3 3 号公報に記載の、光照射による消色で濃度を低下させる方法等が挙げられる。

【 0 1 2 8 】

アンチハレーション層については特開平 11-65021 号公報の段落番号 0123~0124、特開平 11-223898 号公報、同 9-230531 号公報、同 10-36695 号公報、同 10-104779 号公報、同 11-231457 号公報、同 11-352625 号公報、同 11-352626 号公報等に記載されている。

【 0 1 2 9 】

ハレーション防止染料を使用する場合、こうした染料は所望の範囲で目的の吸収を有し、処理後に可視領域での吸収が充分少なく、上記バック層の好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でもよい。例えば以下に挙げるものが開示されているが、本発明はこれに限定されるものではない。単独の染料としては、特開昭 5 9 - 5 6 4 5 8 号公報、特開平 2 - 2 1 6 1 4 0 号公報、同 7 - 1 3 2 9 5 号公報、同 7 - 1 1 4 3 2 号公報、米国特許 5, 3 8 0, 6 3 5 号明細書、特開平 2 - 6 8 5 3 9 号公報第 1 3 頁左下欄 1 行目~同第 1 4 頁左下欄 9 行目、特開平 3 - 2 4 5 3 9 号公報第 1 4 頁左下欄~同第 1 6 頁右下欄記載の化合物が挙げられ、処理で消色する染料としては、特開昭 5 2 - 1 3 9 1 3 6 号公報、同 5 3 - 1 3 2 3 3 4 号公報、同 5 6 - 5 0 1 4 8 0 号公報、同 5 7 - 1 6 0 6 0 号公報、同 5 7 - 6 8 8 3 1 号公報、同 5 7 - 1 0 1 8 3 5 号公報、同 5 9 - 1 8 2 4 3 6 号公報、特開平 7 - 3 6 1 4 5 号公報、同 7 - 1 9 9 4 0 9 号公報、同 1 1 - 2 3 1 4 5 7 号公報、特公昭 4.8 - 3 3 6 9 2 号公報、同 5.0 - 1 6 6 4 8 号公報、特公平 2 - 4 1 7 3 4 号公報、米国特許 4, 0 8 8, 4 9 7 号明細書、同 4, 2 8 3, 4 8 7 号明細書、同 4, 5 4 8, 8 9 6 号明細書、同 5, 1 8 7, 0 4 9 号明細書に記載の化合物が挙げられる。

【 0 1 3 0 】

バック層の好適なバインダーは透明または半透明で、一般に無色であり、具体的には、天然ポリマー、合成樹脂やポリマーおよびコポリマー、その他フィルムを形成する媒体が用いられ、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロース

アセテートブチレート、ポリ（ビニルピロリドン）、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メチルメタクリル酸）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（メタクリル酸）、コポリ（スチレンー無水マレイン酸）、コポリ（スチレンーアクリロニトリル）、コポリ（スチレンーブタジエン）、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）およびポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（ビニルアセテート）、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類が挙げられる。バインダーは水または有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【0131】

本発明の熱現像感光材料は、搬送性改良のために、感光性乳剤層（好ましくは画像形成層）の表面保護層および／またはバック層またはバック層の表面保護層にマット剤を添加してもよい。マット剤は、一般に水に不溶性の有機または無機化合物の微粒子である。マット剤としては任意のものを使用でき、例えば米国特許第1,939,213号、同2,701,245号、同2,322,037号、同3,262,782号、同3,539,344号、同3,767,448号等の各明細書に記載の有機マット剤、同1,260,772号、同2,192,241号、同3,257,206号、同3,370,951号、同3,523,022号、同3,769,020号等の各明細書に記載の無機マット剤など当業界でよく知られたものを用いることができる。マット剤として用いることのできる有機化合物の具体例としては、水分散性ビニル重合体の例としてポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリルー α -メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレンージビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘導体の例としてはメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素ーホルムアルデヒドー澱粉反応物など、公知の硬化剤で硬化したゼラチンおよびコアセルベート硬化して微少カプセル中空粒体とした硬化ゼラチンなどが挙げられる。無機化合物の

例としては、二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀、ガラス、珪藻土などが挙げられる。上記のマット剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。マット剤の大きさ、形状に特に限定はなく、任意の粒径のものをを用いることができる。本発明の実施に際しては $0.1\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ の粒径のものをを用いるのが好ましい。また、マット剤の粒径分布は狭くても広くてもよい。一方、マット剤は感光材料のヘイズ、表面光沢に大きく影響することから、マット剤作製時あるいは複数のマット剤の混合により、粒径、形状および粒径分布を必要に応じた状態にすることが好ましい。

【0132】

マット剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。また、乳剤面保護層のマット度は星屑故障が生じなければいかようにもよいが、ベック平滑度が $500\sim 10,000$ 秒が好ましく、特に $500\sim 2,000$ 秒が好ましい。

本発明において、熱現像感光材料が片面感光材料であり、バック層にマット剤を添加するのは好ましい態様である。バック層のマット度としてはベック平滑度が $10\sim 1200$ 秒が好ましく、さらに好ましくは $50\sim 700$ 秒である。

【0133】

本発明で用いる熱現像写真用乳剤は、支持体上に一またはそれ以上の層を構成する。一層の構成は有機銀塩、ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー、ならびに色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。二層の構成は、第1乳剤層（通常は支持体に隣接した層）中に有機銀塩およびハロゲン化銀を含み、第2層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分を含む単一乳剤層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。多色感光性熱現像感光材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号明細書に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像感光材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特

許第4, 460, 681号明細書に記載されているように、各乳剤層（感光性層）の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0134】

米国特許第4, 460, 681号明細書および同第4, 374, 921号明細書に示されるような裏面抵抗性加熱層（backside resistive heating layer）を感光性熱現像写真画像系に使用することもできる。

本発明の熱現像感光材料において、画像形成層（感光性層）、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いてもよい。硬膜剤の例としては、T.H.James著“THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION”（Macmillan Publishing Co., Inc.刊、1977年刊）77頁から87頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩、N,N-エチレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）、N,N-プロピレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）の他、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許第4, 281, 060号明細書、特開平6-208193号公報等に記載のポリイソシアネート類、米国特許第4, 791, 042号明細書等に記載のエポキシ化合物類、特開昭62-89048号公報等に記載のビニルスルホン系化合物類などが用いられる。

【0135】

本発明の熱現像感光材料においては、塗布性、帯電改良などを目的として界面活性剤を用いてもよい。界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。具体的には、特開昭62-170950号公報、米国特許第5, 380, 644号明細書等に記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭60-244945号公報、同63-188135号公報等に記載のフッ素系界面活性剤、米国特許第3, 885, 965号明細書等に記載のポリシロキサン系界面活性剤、特開平6-301140号公報等に記載のポリアルキレンオキサイドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0136】

本発明の熱現像感光材料には、種々の支持体を用いることができる。典型的な

支持体としては、ポリエステルフィルム、下塗りポリエステルフィルム、ポリ（エチレンテレフタレート）フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリ（ビニルアセタール）フィルム、ポリカーボネートフィルムおよび関連するまたは樹脂状の材料、ならびにガラス、紙、金属などが挙げられる。可撓性基材、特に、バライタおよび／または部分的にアセチル化された α -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテンコポリマーなどの炭素数2～10の α -オレフィンのポリマーによりコートされた紙支持体が、典型的に用いられる。このような支持体は透明であっても不透明であってもよいが、透明であることが好ましい。これらのうちでも75～200 μ m程度の2軸延伸したポリエチレンテレフタレート（PET）が特に好ましい。

【0137】

一般に、プラスチックフィルムを80℃以上の処理の熱現像機に通すと一般にフィルムの寸法が伸縮する。処理後の材料を印刷製版用途として使用する場合、この伸縮は精密多色印刷を行う時に重大な問題となる。よって、本発明では二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像中に発生する熱収縮歪みをなくす工夫をした、寸法変化の小さいフィルムを用いることが好ましい。例えば、熱現像用写真乳剤を塗布する前に100℃～210℃の範囲で熱処理したポリエチレンテレフタレートなどが好ましく用いられる。ガラス転移温度の高いものも好ましく、ポリエーテルエチルケトン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリカーボネート等が使用できる。

【0138】

医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平8-240877号公報の実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。支持体には、特開平11-84574号公報の水溶性ポリエステル、同10-186565号公報のスチレンブタジエン共重合体、特願平11-106881号明細書段落番号0063～0080の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。また、帯電防止層若しくは下塗りについて特開昭56-143430号公報、同56-143431号公報、同58-62646号公報、同56-120519号公報、特開平11-84573号公報の段落番号0

040～0051、米国特許第5,575,957号明細書、特開平11-223898号公報の段落番号0078～0084に記載の技術を適用することができる。

【0139】

本発明の熱現像感光材料は、帯電防止のため、例えば、可溶性塩（例えば塩化物、硝酸塩など）、蒸着金属層、米国特許第2,861,056号明細書および同第3,206,312号明細書などに記載のイオン性ポリマー、または米国特許第3,428,451号明細書等に記載の不溶性無機塩、特開昭60-252349号公報、同57-104931号公報に記載されている酸化スズ微粒子などを含む層を有してもよい。

本発明の熱現像感光材料を用いてカラー画像を得る方法としては、特開平7-13295号公報10頁左欄43行目から11左欄40行目に記載の方法がある。また、カラー染料画像の安定剤としては英国特許第1,326,889号明細書、米国特許第3,432,300号明細書、同第3,698,909号明細書、同第3,574,627号明細書、同第3,573,050号明細書、同第3,764,337号明細書および同第4,042,394号明細書に例示されている。

【0140】

本発明において、熱現像写真乳剤は、浸漬コーティング、エアナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号明細書に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作により被覆することができる。所望により、米国特許第2,761,791号明細書および英国特許第837,095号明細書に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

本発明における熱現像感光材料の中に、追加の層、例えば移動染料画像を受容するための染料受容層、反射印刷が望まれる場合の不透明化層、保護トップコート層および光熱写真技術において既知のプライマー層などを含むことができる。本発明の感光材料はその感光材料一枚のみで画像形成できることが好ましく、受像層等の画像形成に必要な機能性層が別の感光材料とならないことが好ましい。

【0141】

本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されてもよいが、通常イメージワイズに露光した感光材料を昇温して現像される。用いられる熱現像機の好ましい態様としては、熱現像感光材料をヒートローラーやヒートドラムなどの熱源に接触させるタイプとして、特公平 5-56499 号公報、特許第 684453 号明細書、特開平 9-292695 号公報、特開平 9-297385 号公報、同 11-133572 号公報および国際公開 WO 95/30934 号公報に記載の熱現像機、非接触型のタイプとして、特開平 7-13294 号公報、国際公開 WO 97/28489 号公報、同 97/28488 号公報および同 97/28487 号公報に記載の熱現像機がある。特に好ましい態様としては非接触型の熱現像機である。好ましい現像温度としては 80~250℃であり、さらに好ましくは 100~140℃であり、より好ましくは 100~130℃であり、特に好ましくは 100~117℃である。現像時間としては 1~180 秒が好ましく、10~90 秒がさらに好ましい。

【0142】

熱現像時における熱現像感光材料の寸法変化による処理ムラを防止する方法として、80℃以上 115℃未満（好ましくは 113℃以下）の温度で画像が出ないようにして 5 秒以上加熱した後、110℃以上（好ましくは 130℃以下）で熱現像して画像形成させる方法（いわゆる多段階加熱方法）を採用することが有効である。

本発明の感光材料はいかなる方法で露光されてもよいが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー、YAG レーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第 2 高調波発生素子などを用いることもできる。

【0143】

本発明の感光材料は露光時のヘイズが低く、干渉縞が発生しやすい傾向にある。この干渉縞発生防止技術としては、特開平 5-113548 号公報などに開示されているレーザー光を感光材料に対して斜めに入光させる技術や、国際公開 WO 95/31754 号などに開示されているマルチモードレーザーを利用する方法が知られており、これらの技術を用いることが好ましい。

本発明の感光材料を露光するにはSPIE vol.169 Laser Printing 116128頁(1979)、特開平4-51043号公報、国際公開WO95/31754号公報などに開示されているようにレーザー光が重なるように露光し、走査線が見えないようにすることが好ましい。

【0144】

本発明の熱現像感光材料の熱現像処理に用いられる熱現像機の一構成例を図1に示す。図1は熱現像機の側面図を示したものである。図1の熱現像機は熱現像感光材料10を平面状に矯正および予備加熱しながら加熱部に搬入する搬入ローラー対11(下部ローラーがヒートローラー)と熱現像後の熱現像感光材料10を平面状に矯正しながら加熱部から搬出する搬出ローラー対12を有する。熱現像感光材料10は搬入ローラー対11から搬出ローラー対12へと搬送される間に熱現像される。この熱現像中の熱現像感光材料10を搬送する搬送手段は画像形成層を有する面が接触する側に複数のローラー13が設置され、その反対側のバック面が接触する側には不織布(例えば芳香族ポリアミドやテフロンから成る)等が貼り合わされた平滑面14が設置される。熱現像感光材料10は画像形成層を有する面に接触する複数のローラー13の駆動により、バック面は平滑面14の上を滑って搬送される。加熱手段はローラー13の上部および平滑面14の下部に熱現像感光材料10の両面から加熱されるように加熱ヒーター15が設置される。この場合の加熱手段としては板状ヒーター等が挙げられる。ローラー13と平滑面14とのクリアランスは平滑面の部材により異なるが、熱現像感光材料10が搬送できるクリアランスに適宜調整される。好ましくは0~1mmである。

【0145】

ローラー13の表面の材質および平滑面14の部材は、高温耐久性があり、熱現像感光材料10の搬送に支障がなければ何でもよいが、ローラー表面の材質はシリコンゴム、平滑面の部材は芳香族ポリアミドまたはテフロン(PTFE)製の不織布が好ましい。加熱手段としては複数のヒーターを用い、それぞれ加熱温度を自由に設定することが好ましい。

なお、加熱部は、搬入ローラー対11を有する予備加熱部Aと、加熱ヒーター

15を備えた熱現像処理部Bとで構成されるが、熱現像処理部Bの上流の予備加熱部Aは、熱現像温度よりも低く（例えば10～30℃程度低く）、熱現像感光材料10中の水分量を蒸発させるのに十分な温度および時間に設定することが望ましく、熱現像感光材料10の支持体のガラス転移温度（ T_g ）よりも高い温度で、現像ムラが出ないように設定することが好ましい。

【0146】

熱現像処理部Bの下流にはガイド板16が設置され、搬出ローラー対12とガイド板16とを有する徐冷部Cが設置される。

ガイド板16は熱伝導率の低い素材が好ましく、冷却は徐々に行うのが好ましい。

以上、図示例に従って説明したが、これに限らず、例えば特開平7-13294号公報に記載のものなど、本発明に用いられる熱現像機は種々の構成のものであってもよい。また、本発明において好ましく用いられる多段加熱方法の場合は、加熱温度の異なる熱源を2個以上設置し、連続的に異なる温度で加熱するようにすればよい。

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。しがたって、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

【0147】

【実施例】

<実施例1>

《PET支持体の作製》

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い、固有粘度0.66（フェノール／テトラクロルエタン＝6／4（質量比）中25℃で測定）のポリエチレンテレフタレートを得た。これをペレット化して130℃で4時間乾燥し、300℃で溶融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175 μ mになるような厚みの未延伸フィルムを作製した。

これを、周速の異なるロールを用いて110℃で3.3倍に縦延伸し、ついで

テンターを用いて130℃で4.5倍に横延伸した。次に、240℃で20秒間熱固定後、同じ温度で横方向に4%緩和した。この後、テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、 4 kg/cm^2 で巻き取り、厚み175 μm のロールを得た。

【0148】

《表面コロナ処理》

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温で20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には $0.375\text{ kV}\cdot\text{A}\cdot\text{分/m}^2$ の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【0149】

《下塗り支持体の作製》

(下塗り塗布液Aの調製)

ポリエステル共重合体水分散物ペスレジンA515GB(30%、高松油脂(株)製)200mlにポリスチレン微粒子(平均粒径0.2 μm)1g、界面活性剤1(1質量%)20mlを添加し、これに蒸留水を加えて1000mlとして下塗り塗布液Aとした。

(下塗り塗布液Bの調製)

蒸留水680mlにスチレン-ブタジエン共重合体水分散物(スチレン/ブタジエン/イタコン酸=47/50/3(質量比)、濃度30質量%)200ml、ポリスチレン微粒子(平均粒径2.5 μm)0.1gを添加し、さらに蒸留水を加えて1000mlとして下塗り塗布液Bとした。

【0150】

(下塗り塗布液Cの調製)

イナートゼラチン10gを蒸留水500mlに溶解し、そこに特開昭61-20033号公報記載の酸化スズ-酸化アンチモン複合物微粒子の水分散物(40質量%)40gを添加し、これに蒸留水を加えて1000mlにして下塗り塗布液Cとした。

(下塗り支持体の作製)

上記コロナ放電処理を施した後、下塗り塗布液Aをバーコーターでウェット塗布量が 5 ml/m^2 になるように塗布して 180°C で5分間乾燥した。乾燥膜厚は約 $0.3 \mu\text{m}$ であった。次いでこの裏面（バック面）にコロナ放電処理を施した後、下塗り塗布液Bをバーコーターでウェット塗布量が 5 ml/m^2 、乾燥膜厚が約 $0.3 \mu\text{m}$ になるように塗布して 180°C で5分間乾燥し、さらにこの上に下塗り塗布液Cをバーコーターでウェット塗布量が 3 ml/m^2 、乾燥膜厚が約 $0.03 \mu\text{m}$ になるように塗布して 180°C で5分間乾燥し、下塗り支持体を作製した。

【0151】

《有機酸銀分散物の調製》

ヘンケル社製ベヘン酸（製品名Edenor C22 85R）43.8g、蒸留水730ml、tert-ブタノール60mlを 79°C で攪拌しながら、 1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液117mlを55分かけて添加し、240分反応させた。次いで、硝酸銀19.2gの水溶液112.5mlを45秒かけて添加し、そのまま20分間放置し、 30°C に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾水の伝導度が $30 \mu\text{S/cm}$ になるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして取り扱い、乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA205）7.4gおよび水を添加し、全体量を385gとしてからホモミキサーにて予備分散した。

【0152】

次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Zインタラクションチャンバー使用）の圧力を 1750 kg/cm^2 に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物Bを得た。こうして得たベヘン酸銀分散物に含まれるベヘン酸銀粒子は平均短径 $0.04 \mu\text{m}$ 、平均長径 $0.8 \mu\text{m}$ 、変動係数30%の針状粒子であった。粒子サイズの測定は、Malvern Instruments Ltd.製MasterSizerXにて行った。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラク

ションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで所望の分散温度に設定した。

【0153】

《還元剤の25質量%分散物の調製》

一般式(1)で表される化合物、および一般式(2)または(3)で表される化合物(表1に記載の種類)80gとクラレ(株)製変性ポパールMP203の20%水溶液64gに水176gを添加しよく混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて5時間分散し還元剤分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子は平均粒径0.72 μ mであった。

【0154】

《メルカプト化合物の20質量%分散物の調製》

3-メルカプト-4-フェニル-5-ヘプチル-1,2,4-トリアゾール64gとクラレ(株)製変性ポパールMP203の20%水溶液32gに水224gを添加しよく混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて10時間分散しメルカプト分散物を得た。こうして得たメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子は平均粒径0.67 μ mであった。

【0155】

《有機ポリハロゲン化合物の30質量%分散物の調製》

2-トリブロモメチルスルホニルナフタレンを116gとクラレ(株)製変性ポパールMP203の20質量%水溶液48gと水224gを添加しよく混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて5時間分散し有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれるポリハロゲン化合物粒子は平均粒径0.74 μ mであった。

【0156】

《化合物Gの22質量%分散物の調製》

化合物Gを10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポバールMP203）の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて化合物Gの濃度が22質量%になるように調製し、分散物を得た。こうして得た分散物に含まれる化合物Gの粒子はメジアン径0.55 μ m、最大粒子径2.0 μ m以下であった。得られた分散物は孔径10.0 μ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0157】

《フタラジン化合物のメタノール溶液の調製》

フタラジン化合物として、6-イソプロピルフタラジン26gをメタノール100mlに溶解して使用した。

《顔料の20質量%分散物の調製》

C.I. Pigment Blue 60を64gと花王（株）製デモールNを6.4gに水250gを添加しよく混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/4Gサンドグラインダーミル：アイメックス（株）製）にて25時間分散し顔料分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径0.21 μ mであった。

【0158】

《ハロゲン化銀粒子1の調製》

蒸留水1421mlに1質量%臭化カリウム溶液6.7mlを加え、さらに1mol/L硝酸を8.2ml、フタル化ゼラチン21.8gを添加した液をチタンコートしたステンレス製反応壺中で攪拌しながら、35℃に液温を保ち、硝酸銀37.04gに蒸留水を加え159mlに希釈した溶液a1と、臭化カリウム3

2. 6 g を蒸留水にて容量 200 ml に希釈した溶液 b 1 を準備し、コントロールダブルジェット法で p A g を 8. 1 に維持しながら、溶液 a 1 の全量を一定流量で 1 分間かけて添加した。(溶液 b 1 は、コントロールダブルジェット法にて添加) その後 3. 5 質量%の過酸化水素水溶液を 30 ml 添加し、さらにベンゾイミダゾールの 3 質量%水溶液を 336 ml 添加した。その後、再び溶液 a 1 を蒸留水希釈して 317. 5 ml にした溶液 a 2 と、溶液 b 1 に対して最終的に銀 1 モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム酸二カリウムを溶解し液量を溶液 b 1 の 2 倍の 400 ml まで蒸留水希釈した溶液 b 2 を用いて、やはりコントロールダブルジェット法にて、p A g を 8. 1 に維持しながら、一定流量で溶液 a 2 を 10 分間かけて全量添加した。(溶液 b 2 は、コントロールダブルジェット法で添加) その後 2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールの 0. 5 質量%メタノール溶液を 50 ml 添加し、さらに硝酸銀で p A g を 7. 5 に上げてから 1 N 硫酸を用いて p H を 3. 8 に調整し攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程を行い、脱イオンゼラチン 3. 5 g を加えて 1 N の水酸化ナトリウムを添加して、p H 6. 0、p A g 8. 2 に調整してハロゲン化銀分散物を作製した。

【0159】

得られたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0. 031 \mu m$ 、球相当径の変動係数 11% の純臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い 1000 個の粒子の平均から求めた。この粒子の [100] 面比率は、クベルク法を用いて 85% と求められた。

上記乳剤を攪拌しながら 50℃ に昇温し、N, N-ジヒドロキシー-N, N-ジエチルメラミンの 0. 5 質量%メタノール溶液を 5 ml とフェノキシエタノールの 3. 5 質量%メタノール溶液 5 ml を加え、1 分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを銀 1 モルに対して 3×10^{-5} モル加えた。さらに 2 分後分光増感色素 1 の固体分散物(ゼラチン水溶液)を銀 1 モル当たり、 5×10^{-3} モル加え、さらに 2 分後テルル化合物を銀 1 モル当たり 5×10^{-5} モル加えて 50 分間熟成した。熟成終了間際に、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールを銀 1 モル当たり 1×10^{-3} モル添加して温度を下げ、化学増感を終了しハロゲン化銀

粒子1を作製した。

【0160】

《ハロゲン化銀粒子2の調製》

水700mlにフタル化ゼラチン22gおよび臭化カリウム30mgを溶解して温度35℃にてpHを5.0に合わせた後、硝酸銀18.6gおよび硝酸アンモニウム0.9gを含む水溶液159mlと臭化カリウムおよびヨウ化カリウムを92:8のモル比で含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。ついで、硝酸銀55.4gおよび硝酸アンモニウム2gを含む水溶液476mlおよび1リットル中に 1×10^{-5} モルの六塩化イリジウム酸二カリウムと1モルの臭化カリウムを含む水溶液pAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で30分間かけて添加した後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン1gを添加し、さらにpHを下げて凝集沈降させ脱塩処理をした。その後、フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg8.2に調整し、ヨウ臭化銀粒子（ヨウ素含量コア8モル%、平均2モル%、平均サイズ0.05 μ m、投影面積変動係数8%、[100]面比率88%の立方体粒子）の調製を終えた。

【0161】

こうして得たハロゲン化銀粒子を60℃に昇温して銀1モル当たりチオ硫酸ナトリウム85 μ モルと2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニルジフェニルフォスフィンセレニドを 1.1×10^{-5} モル、 1.5×10^{-5} モルのテルル化合物、塩化金酸 3.5×10^{-8} モル、チオシアン酸 2.7×10^{-4} モルを添加し、120分間熟成した後40℃に急冷したのち、 1×10^{-4} モルの分光増感色素1と 5×10^{-4} モルの2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールを添加し30℃に急冷してハロゲン化銀乳剤2を得た。

【0162】

《乳剤層塗布液の調製》

（乳剤層塗布液）

上記で得た有機酸銀分散物103g、ポリビニルアルコールPVA205（クラレ（株）製）の20質量%水溶液5gを混合し40℃に保った中へ、25質量

%還元剤分散物（表1に記載の種類および量）、化合物Gの分散物20.3g、顔料C.I. Pigment Blue 60の5質量%水分散物を4.8g、有機ポリハロゲン化物30質量%分散物10.7g、およびメルカプト化合物20質量%分散物3.1gを添加した。その後、40℃に保温したUF精製したSBRラテックス40質量%を106gを添加して十分攪拌した後、フタラジン化合物のメタノール液を6mlを添加し有機酸銀含有液を得た。また、ハロゲン化銀粒子1を5gとハロゲン化銀粒子2を5g事前によく混合し塗布直前にスタチックミキサーで有機酸銀含有液と混合し乳剤層塗布液を調製しそのままコーティングダイへ塗布銀量 1.0 g/m^2 となるように送液した。

【0163】

上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃（No. 1ローター）で85[mPa・S]であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は、剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ1500、220、70、40、20[mPa・S]であった。

なお、UF精製したSBRラテックスは以下のように得た。下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものをUF（限外濾過）精製用モジュール、FS03 FC FUY03A1（ダイセン・メンブレン・システム（株））を用いてイオン伝導度が1.5mS/cmになるまで希釈精製したものをを用いた。この時ラテックス濃度は40質量%であった。

（SBRラテックス：St（68）Bu（29）AA（3）のラテックス）
平均粒径0.1 μm 、濃度45質量%、平衡含水率（25℃相対湿度60%）0.6質量%、イオン伝導度4.2mS/cm（イオン伝導度の測定は東亜電波工業（株）製伝導度計CM-30Sを使用し、ラテックス原液（40質量%）を25℃にて測定）、pH8.2

【0164】

《乳剤面中間層塗布液の調製》

（中間層塗布液）

ポリビニルアルコールPVA 205 (クラレ (株) 製) の10質量%水溶液 772 g、メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体 (共重合質量比59/9/26/5/1) ラテックス27.5質量%液226 gにエアロゾールOT (アメリカンサイアナミド社製) の5質量%水溶液を2 ml、ベンジルアルコール 4 g、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート 1 gとベンゾイソチアゾリノン10 mgを加えて中間層塗布液とし、5 ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃ (No. 1ローター) で21 [mPa・S] であった。

【0165】

《乳剤面保護層第1層塗布液の調製》

(保護層第1層塗布液)

イナートゼラチン80 gを水に溶解し、フタル酸の10質量%メタノール溶液を138 ml、1Nの硫酸を28 ml、エアロゾールOT (アメリカンサイアナミド社製) の5質量%水溶液を5 ml、フェノキシエタノール1 gを加え、総量1000 gになるように水を加えて塗布液とし、10 ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃ (No. 1ローター) で17 [mPa・S] であった。

【0166】

《乳剤面保護層第2層塗布液の調製》

(保護層第2層塗布液)

イナートゼラチン100 gを水に溶解し、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5質量%溶液を20 ml、エアロゾールOT (アメリカンサイアナミド社製) の5質量%溶液を16 ml、ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒径4.0 μm) 25 g、0.5mol/Lの硫酸を44 ml、ベンゾイソチアゾリノン10 mgに総量1555 gとなるよう水を添加して、4質量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液4

45 ml を塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、 10 ml/m^2 になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No. 1ローター)で9 [mPa・S] であった。

【0167】

《バック面塗布液の調製》

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液の調製)

塩基プレカーサー化合物64 g、および花王(株)製界面活性剤デモールN10 gを蒸留水246 mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アミメックス(株)製)を用いてビーズ分散し、平均粒子径0.2 μm の、塩基プレカーサーの固体微粒子分散液を得た。

(染料固体微粒子分散液の調製)

シアニン染料化合物9.6 gおよびp-アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8 gを蒸留水305 mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アミメックス(株)製)を用いてビーズ分散して平均粒子径0.2 μm の染料固体微粒子分散液を得た。

【0168】

(ハレーション防止層塗布液の調製)

ゼラチン17 g、ポリアクリルアミド9.6 g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液70 g、上記染料の固体微粒子分散液56 g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ6.5 μm) 1.5 g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2 g、着色染料化合物の1質量%水溶液0.2 g、水を844 ml混合しハレーション防止層塗布液を調製した。

(保護層塗布液の調製)

容器を40℃に保温しゼラチン50 g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2 g、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド) 2.4 g、tert-オクチルフェノキシエタンスルホン酸ナトリウム1 g、ベンゾイソチアゾリノン30 mg、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{K}$ を32 mg、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Na}$ を64 mg、水を950 ml混合

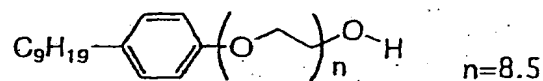
して保護層塗布液とした。

実施例 1 に用いた化合物を以下に示す。

【0169】

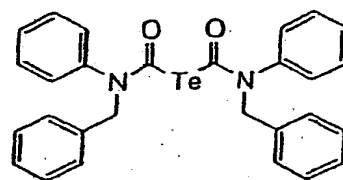
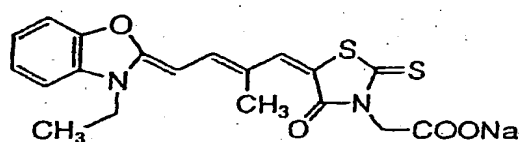
【化 4 5】

界面活性剤 1

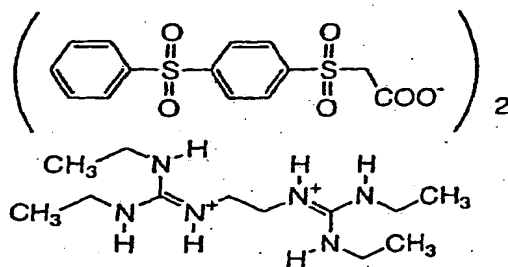


分光増感色素 1

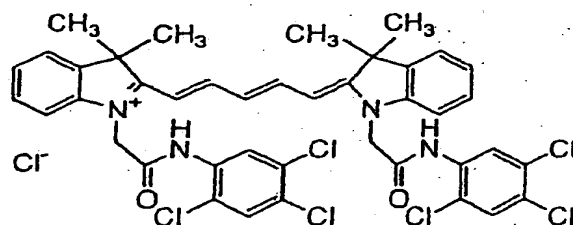
テルル化合物



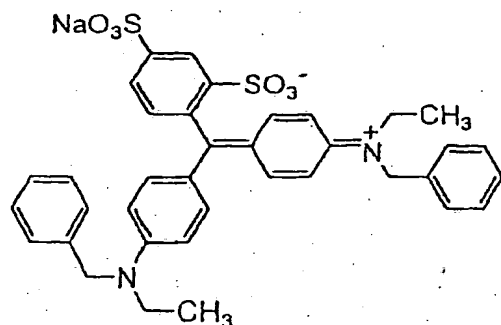
塩基プレカーサー化合物



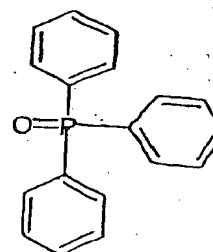
シアニン染料化合物



着色染料化合物



化合物 G



【0170】

《熱現像感光材料の作製》

上記下塗りを施した支持体にハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固

形分塗布量が 0.04 g/m^2 となり、保護層塗布液をゼラチン塗布量が 1 g/m^2 となるように同時重層塗布し、乾燥しハレーション防止バック層を作製した後、バック面と反対の面に下塗面から乳剤層、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作製した（表1）。なお、バック面塗布後巻き取らずに乳剤面を塗布した。

塗布はスピード 160 m/分 で行い、コーティングダイ先端と支持体との間隔を 0.18 mm に、減圧室の圧力を大気圧に対して 392 Pa 低く設定した。引き続きチリングゾーンでは、乾球温度が 18°C 、湿球温度が 12°C の風を平均風速は 7 m/秒 で 30 秒間吹き当てて、塗布液を冷却した後、つるまき式の浮上方式の乾燥ゾーンにて、乾球温度が 30°C 、湿球温度が 18°C の乾燥風を、穴からの吹き出し風速 20 m/秒 で、 200 秒間吹き当てて、塗布液中の溶剤の揮発を行った。

各感光材料試料について下記評価を実施した結果を表1に示す。

【0171】

（写真性能の評価）

647 nm Kr レーザー感光計（最大出力 500 mW ）で法線に対して 30 度の斜度で感光材料を露光した後、感光材料を 119°C 、 117°C または 115°C で 20 秒間処理（現像）し、得られた画像の評価を濃度計により行った。また、感光材料の保存安定性を比較するために未露光の感光材料を 50°C 相対湿度 75% で 3 日間保存した後、同様に露光して表1に記載の条件で処理（現像）した。測定の結果は、 D_{\min} （カブリ）、 D_{\max} 、感度（ D_{\min} より 1.0 高い濃度を与える露光量の比の逆数）で評価した。感度については表1の熱現像感光材料101の 119°C の現像処理の感度を基準（ 0.00 ）として相対値で示した。

【0172】

【表1】

感光材料 試料番号				119°C20秒			117°C20秒			115°C20秒			50°C保存後		
	還元剤1	添加量	還元剤2	添加量	Dmax	カブリ	感度	Dmax	カブリ	感度	Dmax	カブリ	感度	Dmax	カブリ
101(比較)	I-1	15.7mmol			1.46	0.12	0.00	0.94	0.11	-0.22	0.41	0.10	-0.49	1.21	0.12
102(比較)	II-1	15.7mmol			0.35	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-	-
103	D-101	15.7mmol			-	大	-	1.76	0.17	0.45	1.53	0.13	0.31	1.47	0.13
104	D-119	15.7mmol			-	大	-	1.55	0.13	0.33	1.49	0.11	0.25	1.45	0.11
105	D-137	15.7mmol						1.51	0.12	0.26	1.48	0.10	0.17	1.40	0.10
106	I-1	15.7mmol	D-101	157μmol	1.59	0.12	0.17	1.53	0.10	0.07	1.48	0.09	0.01	1.41	0.09
107	I-1	15.7mmol	D-115	157μmol	1.51	0.12	0.13	1.46	0.10	0.01	1.31	0.09	-0.07	1.25	0.09
108	I-1	15.7mmol	D-119	157μmol	1.50	0.11	0.16	1.49	0.10	0.05	1.33	0.09	-0.02	1.27	0.09
109	I-1	15.7mmol	D-137	157μmol	1.47	0.12	0.15	1.43	0.11	0.01	1.39	0.09	-0.12	1.24	0.09
110	I-6	15.7mmol	D-101	157μmol	1.55	0.12	0.15	1.39	0.10	0.04	1.15	0.09	0.00	1.35	0.09
111	I-6	15.7mmol	D-115	157μmol	1.47	0.12	0.12	1.35	0.10	-0.02	1.10	0.09	-0.02	1.31	0.09
112	I-6	15.7mmol	D-119	157μmol	1.57	0.12	0.15	1.42	0.10	0.03	1.17	0.09	-0.01	1.36	0.09
113	I-6	15.7mmol	D-137	157μmol	1.39	0.12	0.13	1.35	0.10	-0.02	1.07	0.09	-0.13	1.29	0.09
114	I-12	15.7mmol	D-101	157μmol	1.61	0.13	0.18	1.56	0.11	0.10	1.52	0.10	0.05	1.44	0.10
115	I-12	15.7mmol	D-115	157μmol	1.53	0.12	0.14	1.48	0.11	0.07	1.40	0.10	0.00	1.31	0.10
116	I-12	15.7mmol	D-119	157μmol	1.56	0.12	0.18	1.52	0.11	0.10	1.42	0.10	0.03	1.35	0.10
117	I-12	15.7mmol	D-137	157μmol	1.51	0.12	0.17	1.46	0.10	0.05	1.39	0.09	-0.05	1.29	0.10
118	I-5	15.7mmol	D-119	157μmol	1.53	0.12	0.14	1.49	0.11	0.08	1.38	0.09	0.01	1.20	0.10
119	I-5	15.7mmol	D-137	157μmol	1.47	0.12	0.13	1.42	0.10	0.03	1.30	0.09	-0.07	1.08	0.09
120	II-1	15.7mmol	D-119	157μmol	1.21	0.10	0.05	1.14	0.10	0.00	0.97	0.09	-0.15	0.88	0.09

【0173】

(結果)

一般式(1)で示す化合物を含有しない熱現像感光材料101は117℃および115℃での処理を行ったときに著しい減感が起こる。これに対し、一般式(1)で示す化合物を含有する熱現像感光材料103~105は、低い現像温度でも十分な最高濃度と感度とを示すことがわかる。さらに、一般式(1)で示す化合物と一般式(2)で示す化合物とを含有する試料106~120では、いずれの現像温度においても、比較試料よりも最高濃度が大きく、高い感度を有するにもかかわらず、カブリが小さいことがわかる。また、比較用試料102ではほとんど現像が進行しないが、一般式(1)で示す化合物を併用した試料120では良好な性能が得られている。さらに、これらの試料は保存性においても優れている。

【0174】

<実施例2>

(有機酸銀乳剤Aの調製)

ベヘン酸933gを12リットルの水に添加し90℃に保ちながら、水酸化ナトリウム48g、炭酸ナトリウム63gを1.5リットルの水に溶解したものを添加した。30分攪拌した後50℃とし、N-ブロモスクシンイミド1質量%水溶液1.1リットルを添加し、次いで硝酸銀17質量%水溶液2.3リットルを攪拌しながら徐々に添加した。さらに液温を35℃とし、攪拌しながら臭化カリウム2質量%水溶液1.5リットルを2分間かけて添加した後30分間攪拌し、N-ブロモスクシンイミド1質量%水溶液2.4リットルを添加した。この水系混合物に攪拌しながら1.2質量%ポリ酢酸ビニルの酢酸ブチル溶液3300gを加えた後、10分間静置して2層に分離させ、水層を取り除き、さらに残されたゲルを水で2回洗浄した。こうして得られたゲル状のベヘン酸銀および臭化銀の混合物をポリビニルブチラール(電気化学工業(株)製デンカブチラール#3000K)の2.6質量%2-ブタノン溶液1800gで分散し、さらにポリビニルブチラール(日本モンサント(株)製Butvar B-76)600g、イソプロピルアルコール300gと共に分散し有機酸銀塩乳剤(平均短径0.05 μ m

、平均長径 $1.2\mu\text{m}$ 、変動係数25%の針状粒子)を得た。

【0175】

(乳剤層塗布液Aの調製)

上記で得た有機酸銀乳剤に銀1モル当たり以下の量となるように各薬品を添加した。25℃で増感色素Aを520mg、化合物(C-1) 1.70g、4-クロロベンゾフェノン-2-カルボン酸(C-2) 21.5g、臭化カルシウム2水塩0.90gと2-ブタノン580g、ジメチルホルムアミド220gを攪拌しながら添加し3時間放置した。ついで、一般式(1)で表される化合物(表2に記載の種類) 1.6g、一般式(2)または(3)で表される化合物(表2に記載の種類) 160g、超硬調化剤としてNu-1を2.1g、染料(C-3) 1.11g、sumidur N3500(住友バイエルウレタン社製ポリイソシアネート) 6.45g、メガファックスF-176P(大日本インキ化学工業(株)製フッ素系界面活性剤) 0.60g、2-ブタノン590g、メチルイソブチルケトン10gを攪拌しながら添加した。

【0176】

(乳剤面保護層塗布液Aの調製)

CAB171-15S(イーストマンケミカル(株)製酢酸酪酸セルローズ) 65g、フタラジン化合物としてフタラジン(C-4) 5.6g、テトラクロロフタル酸(C-5) 1.91g、4-メチルフタル酸(C-6) 2.6g、テトラクロロフタル酸無水物(C-7) 0.67g、メガファックスF-176P: 0.36g、シルデックスH31(洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ $3\mu\text{m}$) 2g、を2-ブタノン1050gとジメチルホルムアミド50gに溶解したものを調製した。

【0177】

(バック面を有する支持体の作製)

ポリビニルブチラール(電気化学工業(株)製デンカブチラール#4000 2) 6g、シルデックスH121(洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ $12\mu\text{m}$) 0.2g、シルデックスH51(洞海化学社製真球状シリカ平均サイズ $5\mu\text{m}$) 0.2g、0.1gのメガファックスF-176P、2-プロパノール64

g に攪拌しながら添加し溶解および混合させた。さらに、420 mg の染料 A をメタノール 10 g とアセトン 20 g に溶かした混合溶液および 3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルヘキシルイソシアネート 0.8 g を酢酸エチル 6 g に溶かした溶液を添加し塗布液を調製した。

両面が塩化ビニリデンを含む防湿下塗りからなるポリエチレンテレフタレートフィルム上にバック面塗布液を 780 nm の光学濃度が 0.7 となるように塗布した。

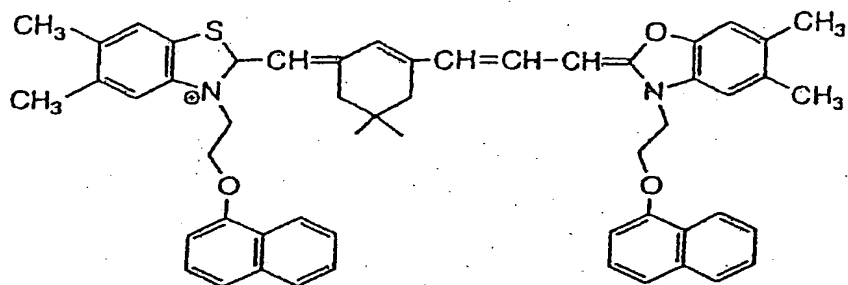
上記のように調製した支持体上に、乳剤層塗布液を銀が 1.2 g/m^2 となるように塗布した後、乳剤面上に乳剤面保護層塗布液を乾燥厚さ $2.3 \mu\text{m}$ となるように塗布した。

実施例 2 に用いた化合物を以下に示す。

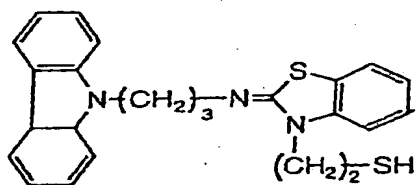
【0178】

【化 4 6】

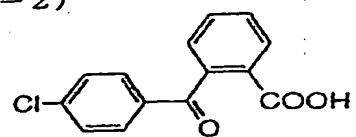
増感色素 A



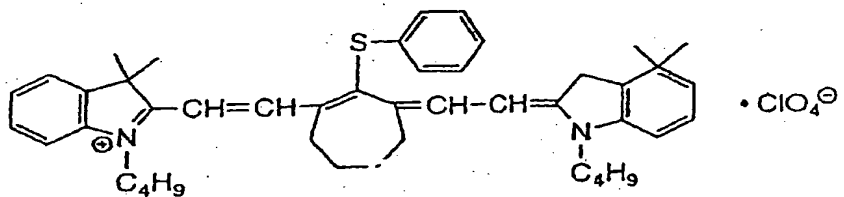
(C-1)



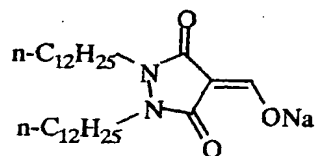
(C-2)



(C-3)

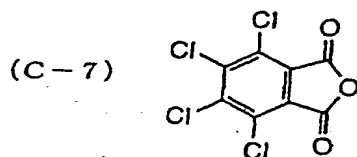
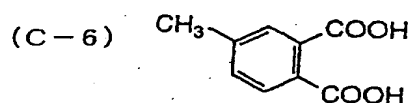
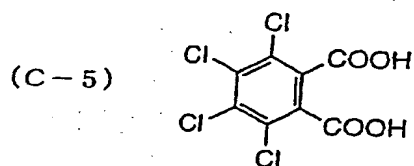


(Nu-1)



【0179】

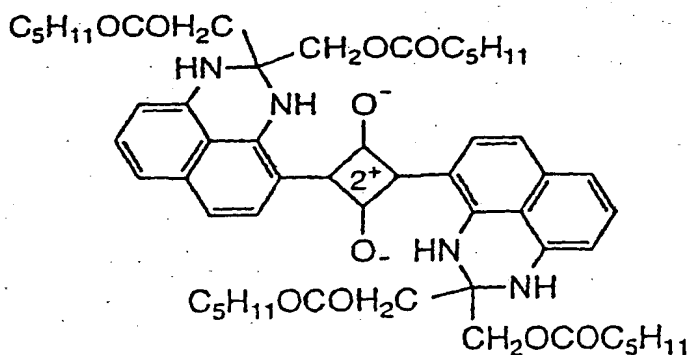
【化 47】



【0180】

【化 48】

染料A



【0181】

(写真性能の評価)

780 nmにピークを持つ干渉フィルターを介し、ステップウェッジを通して発光時間 10^{-4} 秒のキセノンフラッシュ光で露光し、117℃で20秒間処理（現像）、または119℃で20秒間処理（現像）し、得られた画像の評価を濃度

計により行った。また、実施例1と同様に未露光の感光材料の保存性を評価した。測定の結果は、実施例1と同様に、Dmax、カブリ(Dmin)、感度で評価した。感度は表2の熱現像感光材料201の感度を基準(0.00)として相対値で示した。結果を表2に示す。

【0182】

【表2】

感光材料 試料番号	還元剤1	還元剤2	119℃20秒			117℃20秒			50℃保存後			
			Dmax	カブリ	感度	Dmax	カブリ	感度	試料	Dmax	カブリ	感度
201(比較)	I-1		3.55	0.10	0.00	2.18	0.10	-0.17	119℃20秒	3.43	0.10	-0.25
202(比較)	II-1		0.71	0.09	-	0.35	0.09	-	119℃20秒	0.20	0.09	-
203	D-101		2.85	0.11	0.30	2.71	0.10	0.24	117℃20秒	2.58	0.10	0.17
204	D-119		2.78	0.11	0.25	2.68	0.10	0.21	117℃20秒	2.44	0.10	0.15
205	D-137		2.27	0.10	0.14	2.33	0.09	0.05	117℃20秒	2.18	0.10	0.01
206	I-1	D-101	3.81	0.10	0.26	3.76	0.10	0.20	117℃20秒	3.62	0.10	0.14
207	I-1	D-115	3.77	0.10	0.13	3.56	0.10	0.08	117℃20秒	3.51	0.09	0.02
208	I-1	D-119	3.85	0.10	0.22	3.83	0.10	0.17	117℃20秒	3.70	0.10	0.10
209	I-1	D-137	3.74	0.10	0.11	3.55	0.09	0.05	117℃20秒	3.50	0.09	0.00
210	I-6	D-101	3.41	0.10	0.10	3.19	0.09	0.06	117℃20秒	2.95	0.09	0.01
211	I-6	D-115	3.03	0.10	0.07	2.85	0.09	0.03	117℃20秒	2.51	0.09	0.00
212	I-6	D-119	3.44	0.10	0.10	3.15	0.09	0.05	117℃20秒	2.77	0.09	0.01
213	I-6	D-137	3.11	0.10	0.05	2.76	0.09	0.01	117℃20秒	2.45	0.09	-0.05
214	I-12	D-101	3.85	0.11	0.31	3.80	0.11	0.26	117℃20秒	3.63	0.10	0.19
215	I-12	D-115	3.80	0.10	0.17	3.65	0.10	0.12	117℃20秒	3.48	0.09	0.02
216	I-12	D-119	3.89	0.11	0.28	3.87	0.11	0.21	117℃20秒	3.66	0.10	0.18
217	I-12	D-137	3.78	0.10	0.19	3.72	0.10	0.09	117℃20秒	3.51	0.09	0.03
218	I-5	D-119	3.71	0.11	0.24	3.59	0.11	0.18	117℃20秒	3.49	0.10	0.16
219	I-5	D-137	3.65	0.10	0.16	3.61	0.10	0.07	117℃20秒	3.38	0.09	0.01
220	II-1	D-119	3.33	0.10	0.12	3.10	0.10	0.03	117℃20秒	2.77	0.09	0.00

【 0 1 8 3 】

(結果)

超硬調化剤を含有する熱現像感光材料でも、比較感光材料に対して一般式 (1) の化合物を添加した感光材料 2 0 3 ~ 2 2 0 は 1 1 9 °C で十分な濃度、感度を示すだけでなく、特に 1 1 7 °C の現像でも十分な感度を得られていることがわかる。また、本発明の熱現像感光材料は、カブリの増加や造核抑制を起こすことはない。

【 0 1 8 4 】

< 実施例 3 >

(PET 支持体の作成)

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度 IV=0.66 (フェノール/テトラクロロエタン=6/4 (質量比) 中 25 °C で測定) の PET を得た。これをペレット化した後 130 °C で 4 時間乾燥し、300 °C で溶融後 T 型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が 175 μ m になるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

これを、周速の異なるロールを用い 3.3 倍に縦延伸、ついでテンターで 4.5 倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110 °C、130 °C であった。この後、240 °C で 20 秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に 4% 緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4 kg/cm² で巻き取り、厚み 175 μ m のロールを得た。

【 0 1 8 5 】

(表面コロナ処理)

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機 6KVA モデルを用い、支持体の両面を室温下において 20 m/分 で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には 0.375 kV · A · 分/m² の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は 9.6 kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは 1.6 mm であった。

【 0 1 8 6 】

(下塗り支持体の作成)

(1) 下塗層塗布液の作成

処方①（感光層側下塗り層用）

高松油脂(株)製 ペスレジンA-515GB(30質量%溶液)	234 g
ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル (平均エチレンオキシド数=8.5) 10質量%溶液	21.5 g
綜研化学(株)製 MP-1000(ポリマー微粒子、平均粒径 $0.4\mu\text{m}$)	0.91g
蒸留水	744ml

【0187】

処方②（バック面第1層用）

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス (固形分40質量%、スチレン/ブタジエン質量比=68/32)	158 g
2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S- トリアジンナトリウム塩 8質量%水溶液	20g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10ml
蒸留水	854ml

【0188】

処方③（バック面側第2層用）

SnO_2/SbO (9/1質量比、平均粒径 $0.038\mu\text{m}$ 、17質量%分散物)	84 g
ゼラチン(10質量%水溶液)	89.2 g
信越化学(株)製 メトロースTC-5(2質量%水溶液)	8.6g
綜研化学(株)製 MP-1000	0.01g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10ml
NaOH(1質量%)	6ml
プロキセル (ICI社製)	1ml
蒸留水	805ml

【0189】

（下塗り支持体の作成）

上記厚さ $175\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面（感光性層面）に上記下塗り塗布液処方①をワイヤーバーでウェット塗布量が $6.6\text{ml}/\text{m}^2$ （片面当たり）になるよう

に塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面（バック面）に上記下塗り塗布液処方②をワイヤーバーでウェット塗布量が 5.7ml/m^2 になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面（バック面）に上記下塗り塗布液処方③をワイヤーバーでウェット塗布量が 7.7ml/m^2 になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作成した。

【0190】

（バック面塗布液の調製）

（塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)の調製）

塩基プレカーサー化合物11を64g、ジフェニルスルンを28gおよび花王（株）製界面活性剤デモールN 10gを蒸留水220mlと混合し、混合液をサンドミル（1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス（株）製）を用いてビーズ分散し、平均粒子径 $0.2\mu\text{m}$ の塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散液(a)を得た。

【0191】

（染料固体微粒子分散液の調製）

シアニン染料化合物13を9.6gおよびP-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8gを蒸留水305mlと混合し、混合液をサンドミル（1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス（株）製）を用いてビーズ分散して平均粒子径 $0.2\mu\text{m}$ の染料固体微粒子分散液を得た。

【0192】

（ハレーション防止層塗布液の調製）

ゼラチン17g、ポリアクリルアミド9.6g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)70g、上記染料固体微粒子分散液56g、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒子サイズ $8\mu\text{m}$ 、粒径標準偏差0.4）1.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.03g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2g、青色染料化合物14を0.2g、水を844ml混合し、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0193】

（バック面保護層塗布液の調製）

容器を40℃に保温し、ゼラチン50g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2g、N,N-エチレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）2.4g、t-オクチルフェノ

キシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1g、ベンゾイソチアゾリノン30mg、N-パーフルオロオクチルスルフォニル-N-プロピルアラニンカリウム塩37mg、ポリエチレングリコールモノ（N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル）エーテル[エチレンオキサイド平均重合度15]0.15g、 $C_8F_{17}SO_3K$ 32mg、 $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)(CH_2CH_2O)_4(CH_2)_4-SO_3Na$ 64mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体（共重合質量比5/95）8.8g、エアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）0.6g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.8g、水を950ml混合してバック面保護層塗布液とした。

【0194】

《ハロゲン化銀乳剤1の調製》

蒸留水1421mlに1質量%臭化カリウム溶液3.1mlを加え、さらに0.5mol/L濃度の硫酸を3.5ml、フタル化ゼラチン31.7gを添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、34℃に液温を保ち、硝酸銀22.22gに蒸留水を加え95.4mlに希釈した溶液Aと臭化カリウム15.9gを蒸留水にて容量97.4mlに希釈した溶液Bを一定流量で45秒間かけて全量添加した。その後、3.5質量%の過酸化水素水溶液を10ml添加し、さらにベンツイミダゾールの10質量%水溶液を10.8ml添加した。さらに、硝酸銀51.86gに蒸留水を加えて317.5mlに希釈した溶液Cと臭化カリウム45.8gを蒸留水にて容量400mlに希釈した溶液Dを、溶液Cは一定流量で20分間かけて全量添加し、溶液DはpAgを8.1に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。銀1モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩を溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Cの添加終了の5秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり 3×10^{-4} モル全量添加した。0.5mol/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を作成した。

【0195】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に分光増感色素Aのメタノール溶液を銀1モル当たり 1×10^{-3} モル加え、1分後に47℃に昇温した

。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して 7.6×10^{-5} モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Bをメタノール溶液で銀1モル当たり 1.9×10^{-4} モル加えて91分間熟成した。N,N'-ジヒドロキシ-N''-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり 3.7×10^{-3} モル及び1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して 4.9×10^{-3} モル添加して、ハロゲン化銀乳剤1を作成した。

【0196】

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.046 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%の純臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の[100]面比率は、クベルカムンク法を用いて80%と求められた。

【0197】

《ハロゲン化銀乳剤2の調製》

ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温 34°C を 49°C に変更し、溶液Cの添加時間を30分にして、六シアノ鉄(II)カリウムを除去した以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤2の調製を行った。ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。更に分光増感色素Aの添加量を銀1モル当たり 7.5×10^{-4} モル、テルル増感剤Bの添加量を銀1モル当たり 1.1×10^{-4} モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを銀1モルに対して 3.3×10^{-3} モルに変えた以外は乳剤1と同様にして分光増感、化学増感及び5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールの添加を行い、ハロゲン化銀乳剤2を得た。ハロゲン化銀乳剤2の乳剤粒子は、平均球相当径 $0.080 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%の純臭化銀立方体粒子であった。

【0198】

《ハロゲン化銀乳剤3の調製》

ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温 34°C を 27°C に変更する

以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤 3 の調製を行った。また、ハロゲン化銀乳剤 1 と同様に沈殿／脱塩／水洗／分散を行った。分光増感色素 A を固体分散物（ゼラチン水溶液）で添加量を銀 1 モル当たり 6×10^{-3} モル、テルル増感剤 B の添加量を銀 1 モル当たり 5.2×10^{-4} モルに変えた以外は乳剤 1 と同様にして、ハロゲン化銀乳剤 3 を得た。ハロゲン化銀乳剤 3 の乳剤粒子は、平均球相当径 $0.038 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数 20% の純臭化銀立方体粒子であった。

【 0 1 9 9 】

《塗布液用混合乳剤 A の調製》

ハロゲン化銀乳剤 1 を 70 質量%、ハロゲン化銀乳剤 2 を 15 質量%、ハロゲン化銀乳剤 3 を 15 質量% 溶解し、ベンゾチアゾリウムヨーダイドを 1 質量% 水溶液にて銀 1 モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。

【 0 2 0 0 】

《脂肪酸銀分散物の調製》

ヘンケル社製ベヘン酸（製品名 Edenor C22-85R）87.6kg、蒸留水 423L、5mol/L 濃度の NaOH 水溶液 49.2L、tert-ブタノール 120L を混合し、75℃ にて 1 時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀 40.4kg の水溶液 206.2L（pH 4.0）を用意し、10℃ にて保温した。635L の蒸留水と 30L の tert-ブタノールを入れた反応容器を 30℃ に保温し、攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ 93 分 15 秒と 90 分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後 11 分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後 14 分 15 秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は 30℃ とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、スチームトレースにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が 75℃ になるようにスチーム開度を調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2 重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、25℃に降温した。その後、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $45 \mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

【0201】

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.14 \mu\text{m}$ 、 $b=0.4 \mu\text{m}$ 、 $c=0.6 \mu\text{m}$ 、平均アスペクト比5.2、平均球相当径 $0.52 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった（なお、有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方から a 、 b 、 c とした）。

乾燥固形分100 g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）7.4 g および水を添加し、全体量を385 g としてからホモミキサーにて予備分散した。

次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Z インタラクションチャンバー使用）の圧力を $1750 \text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

【0202】

《還元剤-1の25質量%分散物の調製》

還元剤-1 {2,2-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)と2,2-メチレンビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)の1:1混合物} 10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製、ポパールMP203）の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤錯体分散物を得た。こうして得た還元剤錯体分散物に含まれ

る還元剤錯体粒子はメジアン径 $0.46\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤錯体分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0203】

《還元剤(D-168)の10質量%分散物の調製》

化合物(D-168)を5kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポパールMP203)の20質量%水溶液5kgに、水8.3kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて6時間分散したのち、水を加えてメルカプト化合物の濃度が10質量%になるように調製し、メルカプト分散物を得た。こうして得たメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子はメジアン径 $0.45\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られたメルカプト化合物分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、使用直前に再度孔径 $10\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過した。

【0204】

《メルカプト化合物の10質量%分散物の調製》

1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを5kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポパールMP203)の20質量%水溶液5kgに、水8.3kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて6時間分散したのち、水を加えてメルカプト化合物の濃度が10質量%になるように調製し、メルカプト分散物を得た。こうして得たメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子はメジアン径 $0.40\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られたメルカプト化合物分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、使用直前に再度孔径 $10\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過した。

【0205】

《有機ポリハロゲン化合物分散物-1の調製》

トリブロモメチルフェニルスルホン5kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポパールMP203）の20質量%水溶液2.5kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液213gと、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が25質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.36\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0206】

《有機ポリハロゲン化合物分散物-2の調製》

有機ポリハロゲン化合物分散物-1と同様に、但し、トリブロモメチルフェニルスルホン5kgの代わりにN-ブチル-3-トリブロモメタンスルホンルベンズアミド5kgを用い、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が25質量%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.38\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0207】

《水素結合性化合物の25質量%分散物の調製》

トリフェニルホスフィンオキシドの10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポパールMP203）の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤錯体分散物を

得た。こうして得た還元剤錯体分散物に含まれる還元剤錯体粒子はメジアン径 $0.42\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた水素結合性化合物分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0208】

《フタラジン化合物の5質量%溶液の調製》

8kgのクラレ（株）製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57Kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15Kgと6-イソプロピルフタラジンの70質量%水溶液14.28Kgを添加し、6-イソプロピルフタラジンの5質量%液を調製した。

【0209】

《顔料の20質量%分散物の調製》

C.I.Pigment Blue 60を64gと花王（株）製デモールNを6.4gに水250gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径 0.5mm のジルコニアビーズ800.gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/4Gサンドグラインダーミル：アイメックス（株）製）にて25時間分散し顔料分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 $0.21\mu\text{m}$ であった。

【0210】

《SBRラテックス40質量%の調製》

限外濾過(UF)精製したSBRラテックスは以下のように得た。

下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものをUF-精製用モジュールFS03-FC-FUY03A1(ダイセン・メンブレン・システム(株))を用いてイオン伝導度が 1.5mS/cm になるまで希釈精製し、三洋化成（株）製サンデット-BLを0.22質量%になるよう添加した。更にNaOHと NH_4OH を用いて Na^+ イオン： NH_4^+ イオン=1:2.3（モル比）になるように添加し、pH8.4に調整した。この時のラテックス濃度は40質量%であった。

(SBRラテックス：-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス)

平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 、濃度45質量%、 25°C 相対湿度60%における平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度 4.2mS/cm (イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計C

M-30S使用し、ラテックス原液(40質量%)を25℃にて測定)、pH8.2

【0211】

《乳剤層(感光性層)塗布液の調製》

上記で得た顔料の20質量%分散物を1.1g、脂肪酸銀分散物103g、ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の20質量%水溶液5g、還元剤-1の25質量%分散物15.1g、水素結合性化合物25質量%分散物11.2g、有機ポリハロゲン化合物分散物-1,-2を1:3(質量比)で総量8.2g、メルカプト化合物10%分散物6.2g、限外濾過(UF)精製しpH調整したSBRラテックス40質量%を106g、フタラジン化合物の5質量%溶液を18mlを添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤Aを10gを良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ70ml/m²となるように送液し、塗布した。

上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No.1ローター、60rpm)で85[mPa・s]であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ1500、220、70、40、20[mPa・s]であった。

【0212】

《乳剤面中間層塗布液の調製》

ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の10質量%水溶液772g、顔料の20質量%分散物5.3g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液226gにエアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を2ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を10.5ml、総量880gになるように水を加え、pHが7.5になるようにNaOHで調整して中間層塗布液とし、10ml/m²になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で21[mPa・s]であった。

【0213】

《乳剤面保護層第1層塗布液の調製》

イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチル
 アクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合質
 量比64/9/20/5/2）ラテックス27.5質量%液80g、フタル酸の10質量%メタノール
 溶液を23ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23ml、0.5mol/L濃度の硫酸を28
 ml、エアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5質量%水溶液を5ml、フェ
 ノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるよ
 うに水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタ
 チックミキサーで混合したものを18.6ml/m²になるようにコーティングダイへ送
 液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No.1ローター、60rpm）で17[mPa・s]であった

【0214】

《乳剤面保護層第2層塗布液の調製》

イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチル
 アクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合質
 量比64/9/20/5/2）ラテックス27.5質量%液102g、N-パーフルオロオクチルスル
 フォニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5質量%溶液を3.2ml、ポリエチレン
 グリコールモノ（N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチ
 ル）エーテル[エチレンオキシド平均重合度=15]の2質量%水溶液を32ml、エアロ
 ザールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5質量%溶液を23ml、ポリメチルメ
 タクリレート微粒子（平均粒径0.7μm）4g、ポリメチルメタクリレート微粒子（平
 均粒径4.5μm）21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、0.5mol/L濃度の硫
 酸44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4質
 量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布
 直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、8.3ml/m²に
 なるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No.1ローター、60rpm）で9[mPa・s]であった。

【0215】

《熱現像感光材料試料301の作成》

上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が $0.04\text{g}/\text{m}^2$ となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が $1.7\text{g}/\text{m}^2$ となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作成した。

バック面と反対の面に下塗り面から乳剤層(ハロゲン化銀の塗布銀量 $0.14\text{g}/\text{m}^2$)、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作成した。塗布乾燥条件は以下のとおりである。

【0 2 1 6】

塗布はスピード $160\text{m}/\text{min}$ で行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を $0.10\sim 0.30\text{mm}$ とし、減圧室の圧力を大気圧に対して $196\sim 882\text{Pa}$ 低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。

引き続くチリングゾーンにて、乾球温度 $10\sim 20^\circ\text{C}$ の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度 $23\sim 45^\circ\text{C}$ 、湿球温度 $15\sim 21^\circ\text{C}$ の乾燥風で乾燥させた。

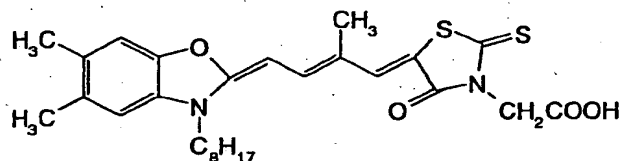
乾燥後、 25°C で相対湿度 $40\sim 60\%$ で調湿した後、膜面を $70\sim 90^\circ\text{C}$ になるように加熱した。加熱後、膜面を 25°C まで冷却した。

作製された熱現像感光材料のマット度はバック平滑度で感光性層面側が550秒、バック面が130秒であった。また、感光層面側の膜面のpHを測定したところ6.0であった。

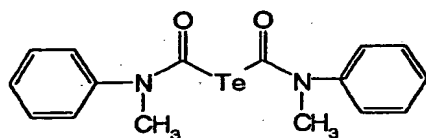
【0 2 1 7】

【化 4 9】

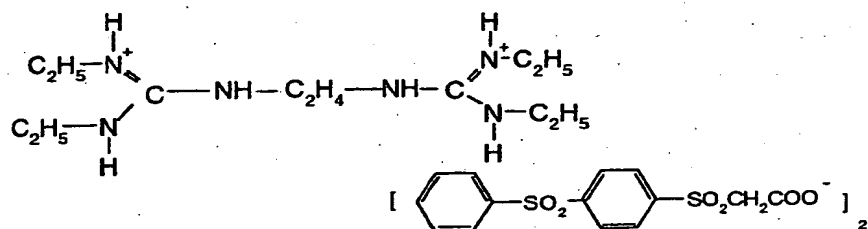
分光増感色素A



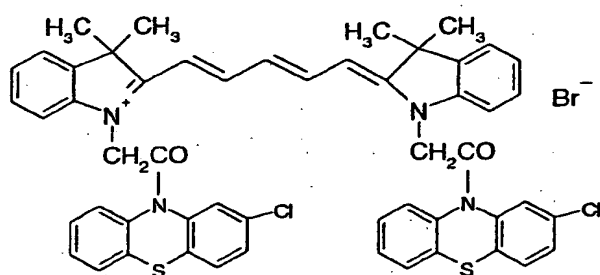
テルル増感剤B



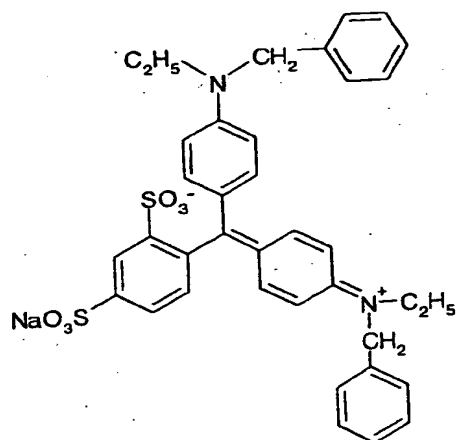
塩基プレカーサー化合物 1 1



シアニン染料化合物 1 3



青色染料化合物 1 4



【0 2 1 8】

上記熱現像感光材料に対して、更に一般式(1)で表される化合物(D-168)の10質量%分散物を表3に示したように乳剤層塗布液中に添加し(添加量

は一般式(2)で表される還元剤-1に対して3モル%)、水素結合性化合物の種類を表3に示したように変更した試料を作製した。水素結合性化合物はトリフェニルホスフィンオキシドに対して等モルになるように置き換えた。

(写真性能の評価)

富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DP L (最大60mW(IIIB)出力の660nm半導体レーザー搭載)にて写真材料を露光・熱現像(約120℃)し、得られた画像の評価を濃度計により行った。測定の結果は、実施例1と同様に、 D_{max} 、カブリ(D_{min})、感度で評価した。感度は表3の熱現像感光材料301の感度を基準として相対値で示した。表3に評価結果を示した。また、処理後の感光材料を55℃70%で3日間保管し、その間の D_{min} の変化を測定し、その結果も表3に示した。

【0219】

【表3】

試料No.	一般式(1) 化合物	水素結合性 化合物	感度 ΔS	画像濃度		画像保存性 ΔD_{min}	備考
				Dmin	Dmax		
301	—	—	± 0	0.16	3.88	0.30	比較
302	—	(P-1)	-0.06	0.17	3.84	0.18	比較
303	D-168	—	0.23	0.21	4.02	0.35	本発明
304	D-168	(P-1)	0.22	0.17	3.95	0.19	本発明(好ましい態様)
305	D-168	(P-2)	0.21	0.16	3.98	0.17	本発明(好ましい態様)
306	D-168	(P-3)	0.21	0.16	3.94	0.16	本発明(好ましい態様)
307	D-168	(P-6)	0.20	0.15	4.00	0.15	本発明(好ましい態様)

【 0 2 2 0 】

表 3 より、本発明において水素結合性の化合物を併用することで、カブリや画像保存性を悪化させることなく、大幅な感度向上を実現できることが分かる。

【 0 2 2 1 】

< 実施例 4 >

(PET 支持体の作成)

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度 $IV=0.66$ (フェノール/テトラクロロエタン $=6/4$ (質量比) 中 25°C で測定) の PET を得た。これをペレット化した後 130°C で 4 時間乾燥し、 300°C で溶融後 T 型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が $175\mu\text{m}$ になるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

これを、周速の異なるロールを用い 3.3 倍に縦延伸、ついでテンターで 4.5 倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、 110°C 、 130°C であった。この後、 240°C で 20 秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に 4% 緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、 $4\text{kg}/\text{cm}^2$ で巻き取り、厚み $175\mu\text{m}$ のロールを得た。

【 0 2 2 2 】

(表面コロナ処理)

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機 6KVA モデルを用い、支持体の両面を室温下において 20m/分 で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には $0.375\text{kV} \cdot \text{A} \cdot \text{分}/\text{m}^2$ の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は 9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは 1.6mm であった。

【 0 2 2 3 】

(下塗り支持体の作成)

(1) 下塗層塗布液の作成

処方① (感光層側下塗り層用)

高松油脂(株)製 ペスレジン A-515GB (30 質量% 溶液)

234 g

ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル

(平均エチレンオキシド数=8.5) 10質量%溶液	21.5 g
綜研化学(株)製 MP-1000(ポリマー微粒子、平均粒径 $0.4\mu\text{m}$)	0.91g
蒸留水	744ml
処方② (バック面第1層用)	
スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス	158 g
(固形分40質量%、スチレン/ブタジエン質量比=68/32)	
2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-	
トリアジンナトリウム塩 8質量%水溶液	20g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10ml
蒸留水	854ml

処方③ (バック面側第2層用)

SnO_2/SbO (9/1質量比、平均粒径 $0.038\mu\text{m}$ 、17質量%分散物)	84 g
ゼラチン(10質量%水溶液)	89.2 g
信越化学(株)製 メトロースTC-5(2質量%水溶液)	8.6g
綜研化学(株)製 MP-1000	0.01g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10ml
NaOH(1質量%)	6ml
プロキセル (ICI社製)	1ml
蒸留水	805ml

【0224】

(下塗り支持体の作成)

上記厚さ $175\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面(感光性層面)に上記下塗り塗布液処方①をワイヤーバーでウェット塗布量が $6.6\text{ml}/\text{m}^2$ (片面当たり)になるように塗布して 180°C で5分間乾燥し、ついでこの裏面(バック面)に上記下塗り塗布液処方②をワイヤーバーでウェット塗布量が $5.7\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布して 180°C で5分間乾燥し、更に裏面(バック面)に上記下塗り塗布液処方③をワイヤーバーでウェット塗布量が $7.7\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布して 180°C で6分間乾燥して下塗り支持体を作成した。

【 0 2 2 5 】

(バック面塗布液の調製)

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)の調製)

塩基プレカーサー化合物11を64g、ジフェニルスルホン28gおよび花王(株)製界面活性剤デモールN 10gを蒸留水220mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散し、平均粒子径 $0.2\mu\text{m}$ の塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散液(a)を得た。

【 0 2 2 6 】

(染料固体微粒子分散液の調製)

シアニン染料化合物13を9.6gおよびp-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8gを蒸留水305mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散して平均粒子径 $0.2\mu\text{m}$ の染料固体微粒子分散液を得た。

【 0 2 2 7 】

(ハレーション防止層塗布液の調製)

ゼラチン17g、ポリアクリルアミド9.6g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)70g、上記染料固体微粒子分散液56g、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ $8\mu\text{m}$ 、粒径標準偏差0.4)1.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.03g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2g、青色染料化合物14を0.2g、水を844ml混合し、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【 0 2 2 8 】

(バック面保護層塗布液の調製)

容器を 40°C に保温し、ゼラチン50g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2g、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)2.4g、t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1g、ベンゾイソチアゾリノン30mg、フッ素系界面活性剤(F-5)37mg、フッ素系界面活性剤(F-6)エーテル[エチレンオキサイド平均重合度15]0.15g、フッ素系界面活性剤(F-7)64mg、フッ素系界面活性剤(F-8)32mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体(共重合質量比5/95)8.8g、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)0

.6g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.8g、水を950ml混合してバック面保護層塗布液とした。

【0229】

《ハロゲン化銀乳剤1の調製》

蒸留水1421mlに1質量%臭化カリウム溶液3.1mlを加え、さらに0.5mol/L濃度の硫酸を3.5ml、フタル化ゼラチン31.7gを添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、30℃に液温を保ち、硝酸銀22.22gに蒸留水を加え95.4mlに希釈した溶液Aと臭化カリウム15.3gとヨウ化カリウム0.8gを蒸留水にて容量97.4mlに希釈した溶液Bを一定流量で45秒間かけて全量添加した。その後、3.5質量%の過酸化水素水溶液を10ml添加し、さらにベンゾイミダゾールの10質量%水溶液を10.8ml添加した。さらに、硝酸銀51.86gに蒸留水を加えて317.5mlに希釈した溶液Cと臭化カリウム44.2gとヨウ化カリウム2.2gを蒸留水にて容量400mlに希釈した溶液Dを、溶液Cは一定流量で20分間かけて全量添加し、溶液DはpAgを8.1に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。銀1モル当たり 1×10^{-4} モルになるようヘキサクロロイリジウム(III)酸カリウム塩を溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Cの添加終了の5秒後にヘキサシアノ鉄(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり 3×10^{-4} モル全量添加した。0.5mol/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を作成した。

【0230】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に分光増感色素Aと増感色素Bのモル比で1:1のメタノール溶液を銀1モル当たり増感色素AとBの合計として 1.2×10^{-3} モル加え、1分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して 7.6×10^{-5} モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Cをメタノール溶液で銀1モル当たり 2.9×10^{-4} モル加えて91分間熟成した。N,N'-ジヒドロキシ-N''-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカ

プトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり 4.8×10^{-3} モル及び1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して 5.4×10^{-3} モル添加して、ハロゲン化銀乳剤1を作成した。

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.042 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%のヨウドを均一に3.5モル%含むヨウ臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の[100]面比率は、クベルカムンク法を用いて80%と求められた。

【0231】

《ハロゲン化銀乳剤2の調製》

ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温 30°C を 47°C に変更し、溶液Bは臭化カリウム15.9gを蒸留水にて容量97.4mlに希釈することに変更し、溶液Dは臭化カリウム45.8gを蒸留水にて容量400mlに希釈することに変更し、溶液Cの添加時間を30分にして、ヘキサシアノ鉄(II)カリウムを除去した以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤2の調製を行った。ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。更に分光増感色素Aと分光増感色素Bのモル比で1:1のメタノール溶液の添加量を銀1モル当たり増感色素Aと増感色素Bの合計として 7.5×10^{-4} モル、テルル増感剤Cの添加量を銀1モル当たり 1.1×10^{-4} モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを銀1モルに対して 3.3×10^{-3} モルに変えた以外は乳剤1と同様にして分光増感、化学増感及び5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールの添加を行い、ハロゲン化銀乳剤2を得た。ハロゲン化銀乳剤2の乳剤粒子は、平均球相当径 $0.080 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%の純臭化銀立方体粒子であった。

【0232】

《ハロゲン化銀乳剤3の調製》

ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温 30°C を 27°C に変更する以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤3の調製を行った。また、ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。分光増感色素Aと分光増感色素Bのモル比で1:1を固体分散物(ゼラチン水溶液)として添加量を銀1モル当た

り増感色素Aと増感色素Bの合計として 6×10^{-3} モル、テルル増感剤Cの添加量を銀1モル当たり 5.2×10^{-4} モルに変えた以外は乳剤1と同様にして、ハロゲン化銀乳剤3を得た。ハロゲン化銀乳剤3の乳剤粒子は、平均球相当径 $0.034 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%のヨウドを均一に3.5モル%含むヨウ臭化銀粒子であった。

【0233】

《塗布液用混合乳剤Aの調製》

ハロゲン化銀乳剤1を70質量%、ハロゲン化銀乳剤2を15質量%、ハロゲン化銀乳剤3を15質量%溶解し、ベンゾチアゾリウムヨーダイドを1質量%水溶液にて銀1モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤1kgあたりハロゲン化銀の含有量が銀として38.2gとなるように加水した。

【0234】

《脂肪酸銀分散物の調製》

COGNIS DEUTSCHLAND GmbH製ベヘン酸（製品名EDENOR C22-85JP GW）87.6kg、蒸留水423L、5mol/L濃度のNaOH水溶液49.2L、tert-ブタノール120Lを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L（pH4.0）を用意し、10℃にて保温した。635Lの蒸留水と30Lのtert-ブタノールを入れた反応容器を30℃に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ93分15秒と90分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分15秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、2重管の外側に温水を循環させることにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるよう調整した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調整した。

【0235】

ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、30分かけて35℃に昇温し、その後210分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $30\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。その際、電導度低下を促す為に、ウェットケーキに純水を加えスラリー状にする操作を3回実施した。得られた脂肪酸銀のウェットケーキを遠心力 G が700の状態に1時間振り切った。尚 G は、 $1.119 \times 10^{-5} \times \text{容器の半径 (cm)} \times \text{回転数 (rpm)}^2$ であらわされる。この様にして得られた脂肪酸銀ウェットケーキの固形分含量（ウェットケーキ1gを110℃で2時間乾燥して測定する）は44%であった。

【0236】

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.14\mu\text{m}$ 、 $b=0.4\mu\text{m}$ 、 $c=0.6\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比5.2、平均球相当径 $0.52\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった（なお、有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方から a 、 b 、 c とした）。

乾燥固形分260kg相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）19.3kgおよび水を添加し、全体量を1000kgとしてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー（みづほ工業製：PM-10型）で予備分散した。

次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z型インタラクションチャンバー使用）の圧力を $1260\text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

【0237】

《還元剤-1分散物の調製》

還元剤-1（2,2'-メチレンビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)）10kg

と変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製、ポパールMP203）の10質量%水溶液20kgに、水6kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス (株) 製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調整し、還元剤-1分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径 $0.40\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.5\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0238】

《還元剤-2分散物の調製》

還元剤-2 (2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)) 10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製、ポパールMP203）の10質量%水溶液20kgに、水6kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス (株) 製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調整し、還元剤-2分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径 $0.38\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.5\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0239】

《水素結合性化合物-1分散物の調製》

水素結合性化合物-1 (トリ (4-tert-ブチルフェニル) ホスフィンオキシド) 10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製、ポパールMP203）の10質量%水溶液20kgに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス (株) 製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて水素結合性化合物の濃

度が22質量%になるように調整し、水素結合性化合物-1分散物を得た。こうして得た水素結合性化合物の分散物に含まれる水素結合性化合物粒子はメジアン径 $0.35\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.5\mu\text{m}$ 以下であった。得られた水素結合性化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0240】

《有機ポリハロゲン化合物-1分散物の調製》

有機ポリハロゲン化合物-1（トリブロモメタンスルホニルベンゼン）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製ポパールMP203）の20質量%水溶液10kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgと、水14kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が26質量%になるように調整し、有機ポリハロゲン化合物-1分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0241】

《有機ポリハロゲン化合物-2分散物の調製》

有機ポリハロゲン化合物-2（N-ブチル-3-トリブロモメタンスルホニルベンズアミド）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製ポパールMP203）の10質量%水溶液20kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgと、水8kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が25質量%になるように調整した。この分散液を40℃で5時間加

温し、有機ポリハロゲン化合物-2分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.36\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.5\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0242】

《フタラジン化合物-1 溶液の調製》

8kgのクラレ（株）製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15kgとフタラジン化合物-1（6-イソプロピルフタラジン）の70質量%水溶液14.28kgを添加し、フタラジン化合物-1の5質量%溶液を調製した。

【0243】

《メルカプト化合物-1 水溶液の調製》

メルカプト化合物-1（1-（3-スルホフェニル）-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩）7gを水993gに溶解し、0.7質量%の水溶液とした。

【0244】

《顔料-1 分散物の調製》

C.I.Pigment Blue 60を64gと花王（株）製デモールNを6.4gに水250gを添加しよく混合してスラリーとした。平均直径 0.5mm のジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/4Gサンドグラインダーミル：アイメックス（株）製）にて25時間分散し、顔料-1分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 $0.21\mu\text{m}$ であった。

【0245】

《一般式（1）の化合物の10質量%分散物の調製》

一般式（1）の化合物（表4に記載の種類）を1kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポバールMP203）の10質量%水溶液2kgに、水5kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径 0.5mm のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて4時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.

02gと水を加えて一般式(1)の化合物の濃度が10質量%になるように調整し、一般式(1)の化合物の分散物を得た。こうして得た一般式(1)の化合物の分散物に含まれる一般式(1)の化合物粒子はメジアン径 $0.32\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.5\mu\text{m}$ 以下であった。得られた一般式(1)の化合物の分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0246】

《SBRラテックス液の調製》

$T_g = 23^\circ\text{C}$ のSBRラテックスは以下により調製した。

重合開始剤として過硫酸アンモニウム、乳化剤としてアニオン界面活性剤を使用し、スチレン70.5質量部、ブタジエン26.5質量部およびアクリル酸3質量部を乳化重合させた後、 80°C で8時間エージングを行った。その後 40°C まで冷却し、アンモニア水により $\text{pH}7.0$ とし、さらに三洋化成(株)製サンデットBLを0.22%になるように添加した。次に5%水酸化ナトリウム水溶液を添加し $\text{pH}8.3$ とし、さらにアンモニア水により $\text{pH}8.4$ になるように調整した。このとき使用した Na^+ イオンと NH_4^+ イオンのモル比は1:2.3であった。さらに、この液1kgに対してベンゾイソチアゾリンノンナトリウム塩7%水溶液を0.15ml添加しSBRラテックス液を調製した。

(SBRラテックス: -St(70.5)-Bu(26.5)-AA(3)-のラテックス) $T_g 23^\circ\text{C}$

平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 、濃度43質量%、 25°C 相対湿度60%における平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度 4.2mS/cm (イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計C M-30S使用し、ラテックス原液(43質量%)を 25°C にて測定)、 $\text{pH}8.4$

T_g の異なるSBRラテックスはスチレン、ブタジエンの比率を適宜変更し、同様の方法により調整した。

【0247】

《乳剤層(感光性層)塗布液の調製》

上記で得た脂肪酸銀分散物1000g、水95ml、還元剤-1分散物73、還元剤-2分散物68g、顔料-1分散物30g、有機ポリハロゲン化合物-1分散物21g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物69g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRコアシェル型ラテックス(コア $T_g: 20^\circ\text{C}$ /シェル $T_g: 30^\circ\text{C} = 70/30$ 質量比)液1082g、水素

結合性化合物-1分散物124g、本発明の一般式(1)の化合物の10%分散物12g、メルカプト化合物-1溶液9gを順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤A110gを添加し、良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【0248】

《乳剤面中間層塗布液の調製》

ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の10質量%水溶液772g、顔料の20質量%分散物5.3g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液226gにエアロゾール0T(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を2ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を10.5ml、総量880gになるように水を加え、pHが7.5になるようにNaOHで調整して中間層塗布液とし、 $10\text{ml}/\text{m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で21[mPa・s]であった。

【0249】

《乳剤面保護層第1層塗布液の調製》

イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液80g、フタル酸の10質量%メタノール溶液を23ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23ml、0.5mol/L濃度の硫酸を28ml、エアロゾール0T(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを $18.6\text{ml}/\text{m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で17[mPa・s]であった。

【0250】

《乳剤面保護層第2層塗布液の調製》

イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチル
 アクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合質
 量比64/9/20/5/2）ラテックス27.5質量%液102g、フッ素系界面活性剤（F-1
 ）の5質量%溶液を3.2ml、フッ素系界面活性剤（F-2）の2質量%水溶液を32m
 l、エアロゾール0T（アメリカンサイアナミド社製）の5質量%溶液を23ml、ポリメ
 チルメタクリレート微粒子（平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ ）4g、ポリメチルメタクリレート微
 粒子（平均粒径 $4.5\mu\text{m}$ ）21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、 0.5mol/L
 濃度の硫酸44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加し
 て、4質量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445ml
 を塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、 8.3m
 $1/\text{m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計 40°C （No.1ローター,60rpm）で $9[\text{mPa}\cdot\text{s}]$ であった。

【0251】

《熱現像感光材料の作成》

上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染
 料の固形分塗布量が $0.04\text{g}/\text{m}^2$ となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチ
 ン塗布量が $1.7\text{g}/\text{m}^2$ となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作成した

バック面と反対の面に下塗り面から乳剤層、中間層、保護層第1層、保護層第
 2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試
 料を作成した。このとき、乳剤層と中間層は 31°C に、保護層第一層は 36°C に、保
 護層第一層は 37°C に温度調整した。

このときの乳剤層の各化合物の塗布量（ g/m^2 ）は以下の通りである。

【0252】

ベヘン酸銀	5.57
顔料(C.I.Pigment Blue 60)	0.032
還元剤-1	0.40
還元剤-2	0.36

ポリハロゲン化合物-1	0. 1 2
ポリハロゲン化合物-2	0. 3 7
フタラジン化合物-1	0. 1 9
SBRラテックス	1 0. 0
水素結合性化合物-1	0. 5 9
一般式 (I) で表される化合物	0. 0 2 8
(表4に記載の種類)	
メルカプト化合物-1	0. 0 0 2
ハロゲン化銀 (Agとして)	0. 0 9

【0253】

塗布乾燥条件は以下のとおりである。

塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を0.10~0.30mmとし、減圧室の圧力を大気圧に対して196~882Pa低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。

引き続くチリングゾーンにて、乾球温度10~20℃の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度23~45℃、湿球温度15~21℃の乾燥風で乾燥させた。

乾燥後、25℃で相対湿度40~60%で調湿した後、膜面を70~90℃になるように加熱した。加熱後、膜面を25℃まで冷却した。

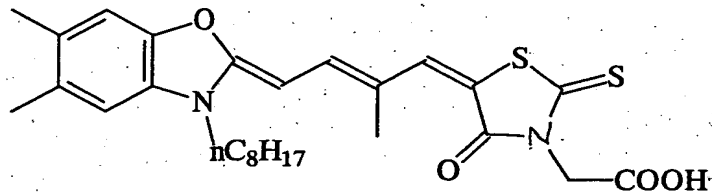
作製された熱現像感光材料のマット度はベック平滑度で感光性層面側が550秒、バック面が130秒であった。また、感光層面側の膜面のpHを測定したところ6.0であった。

以下に実施例4で用いた化合物の化学構造を示す。

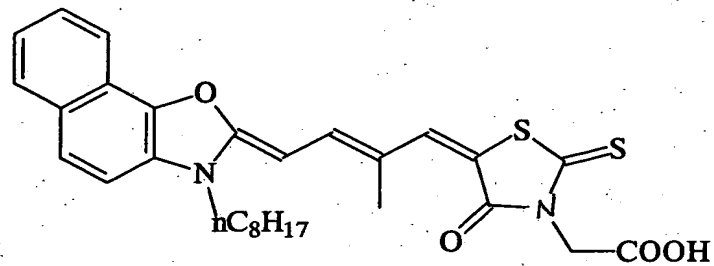
【0254】

【化 50】

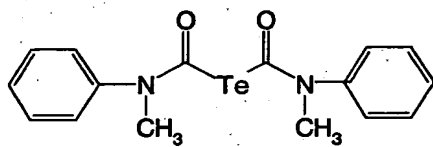
分光増感色素A



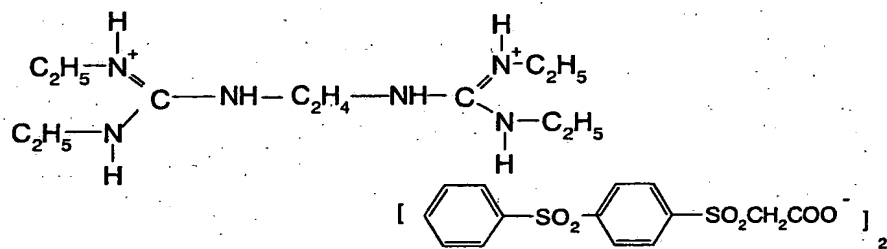
分光増感色素B



テルル増感剤C



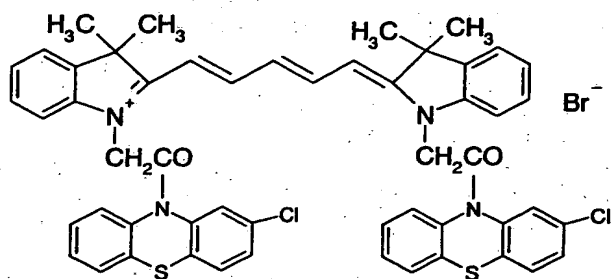
塩基プレカーサー化合物11



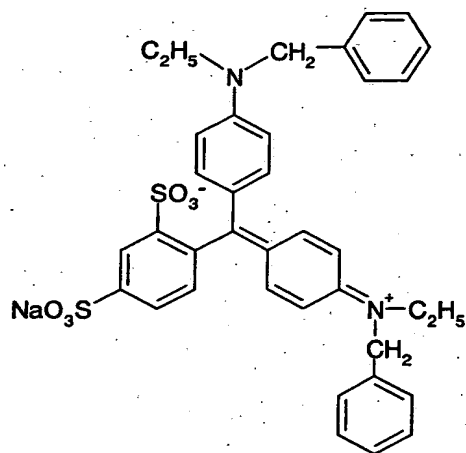
【0255】

【化 5 1】

シアニン染料化合物 13

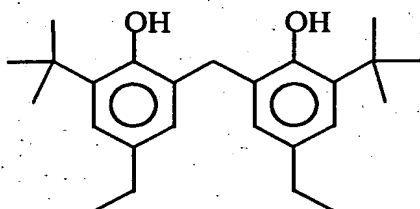


青色染料化合物 14

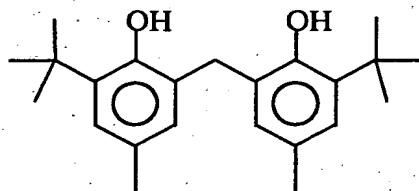


【0.256】

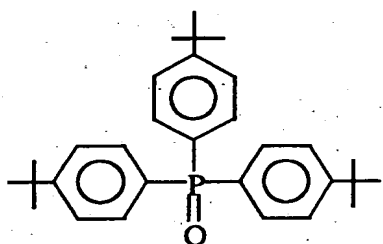
【化 5 2】



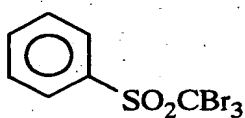
(還元剤-1)



(還元剤-2)



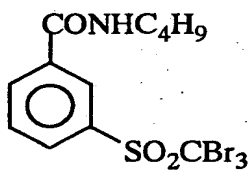
(水素結合性化合物-1)



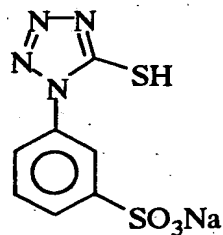
(ポリハロゲン化合物-1)

【 0 2 5 7】

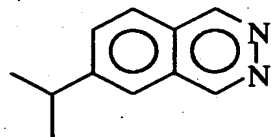
【化 5 3】



(ポリハロゲン化合物-2)



(メルカプト化合物-1)

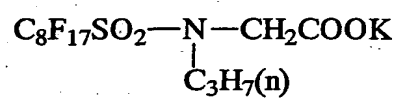


(フタラジン化合物-1)

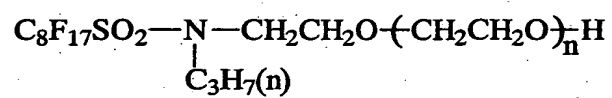
【 0 2 5 8】

【化 5 4】

(F - 1)



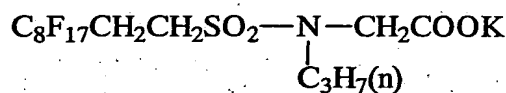
(F - 2)



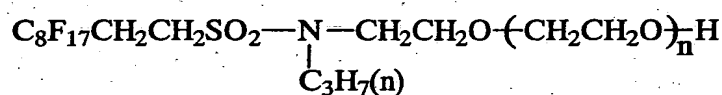
n = 1 5 (平均)

【 0 2 5 9】

【化 5 5】



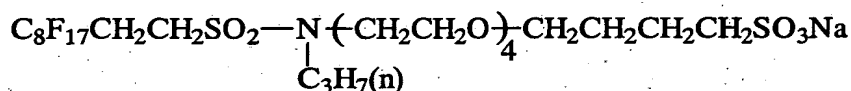
(F-5)



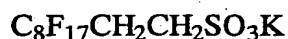
(F-6)

n = 15 (平均)

(F-7)



(F-8)



【0 2 6 0】

(写真性能の評価)

富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DP L (最大60mW(IIIB)出力の660nm半導体レーザー搭載) にて写真材料を露光・熱現像 (112℃-119℃-121℃-121℃に設定した4枚のパネルヒータで合計14秒) し、得られた画像の評価を濃度計により行って感度と被りを測定した。結果を表4に示す。感度は比較用試料401との相対値を示した。

【 0 2 6 1 】

【表 4】

試料番号	化合物	ΔS	被り	備考
401	-	0.00	0.18	比較
402	D-101	0.10	0.18	本発明
403	D-102	0.11	0.16	本発明
404	D-105	0.10	0.16	本発明
405	D-115	0.09	0.16	本発明
406	D-119	0.11	0.18	本発明
407	D-120	0.10	0.18	本発明
408	D-121	0.10	0.17	本発明
409	D-122	0.12	0.18	本発明
410	D-137	0.08	0.18	本発明
411	D-157	0.14	0.17	本発明
412	D-158	0.15	0.16	本発明
413	D-162	0.15	0.16	本発明
414	D-166	0.15	0.17	本発明
415	D-168	0.16	0.16	本発明
416	D-172	0.14	0.16	本発明
417	D-175	0.13	0.17	本発明
418	D-176	0.12	0.17	本発明
419	D-185	0.14	0.17	本発明
420	D-187	0.15	0.17	本発明

【 0 2 6 2 】

表 4 より、本発明で用いる一般式 (1) の化合物を使用すると、比較用試料に対して 1 4 秒の現像時間でも十分な感度を得られ、被りも小さい良好な性能を与えることがわかる。特にその効果は、一般式 (1) の化合物において、 Q^1 が炭素原子で $NHNH-R^1$ と結合するキナゾリン環を表し、 R^1 が $-C=O-NH-R^{11}$ で表される置換カルバモイル基であり、かつ、 R^{11} が炭素数 1 ないし 1 0 のアルキル基またはアリール基を表すときに顕著である。

【 0 2 6 3 】

【発明の効果】

本発明により、感度が高く、現像進行が速く、熱現像温度の変動による性能の変化が少ない、新規な熱現像感光材料を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の熱現像感光材料の熱現像処理に用いられる熱現像機の一構成例を示す側面図である。

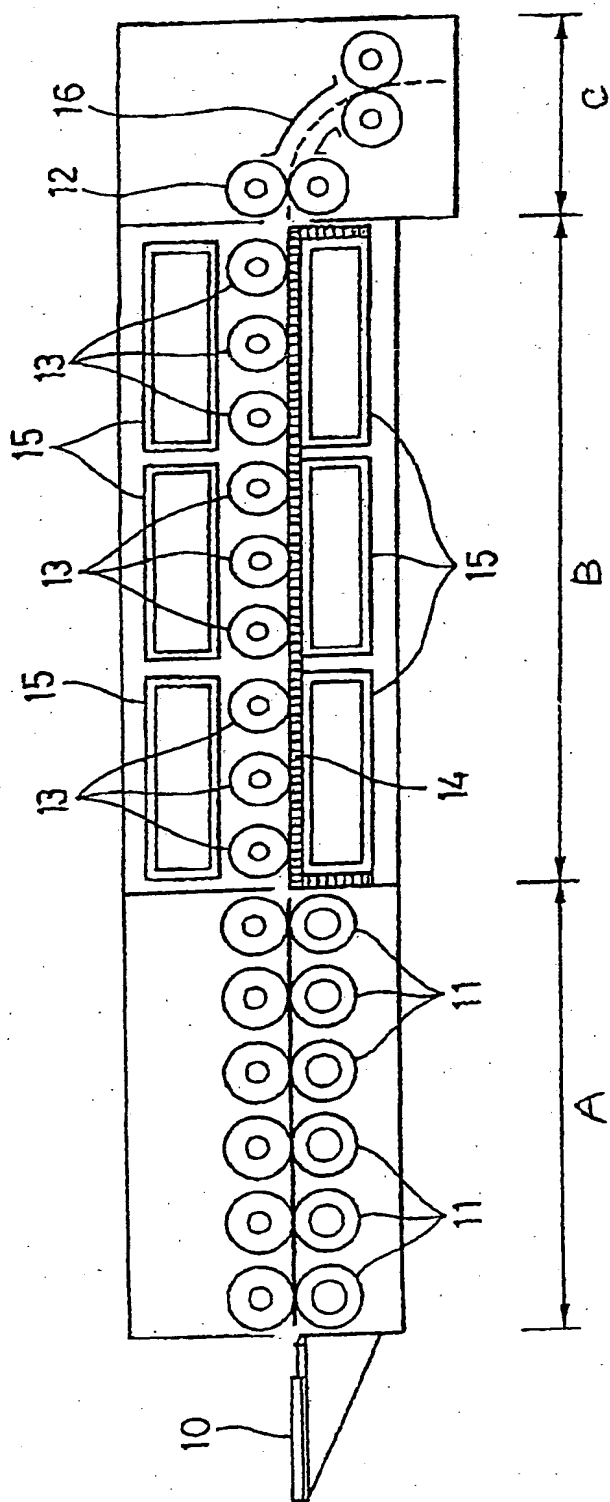
【符号の説明】

- 1 0 熱現像感光材料
- 1 1 搬入ローラー対
- 1 2 搬出ローラー対
- 1 3 ローラー
- 1 4 平滑面
- 1 5 加熱ヒーター
- 1 6 ガイド板
- A 予備加熱部
- B 熱現像処理部
- C 徐冷部

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 感度が高く、現像進行が速く、熱現像温度の変動による性能の変化が少ない、新規な熱現像感光材料を提供すること。

【解決手段】 支持体の同一面上に、少なくとも（a）感光性ハロゲン化銀、（b）還元可能な銀塩、（c）下記一般式（1）で表される還元性化合物、および（d）バインダーを有することを特徴とする熱現像感光材料。

【化 1】

式(1)



（一般式（1）において、 Q^1 は炭素原子で $NH-NH-R^1$ と結合する5～7員の不飽和環を表し、 R^1 はカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基、スルファモイル基を表す。）

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社